

MIKROCHIMICA ACTA

ORGAN FÜR REINE UND ANGEWANDTE MIKROCHEMIE

UNTER MITWIRKUNG VON

E. ABDERHALDEN-HALLE · E. ABRAHAMOWICZ-WIEN · F. ALTEN-BERLIN · S. AUGUSTI-SALERNO · A. J. BAILEY-ST. PAUL · R. BERG-KÖNIGSBERG · E. BEUTEL-WIEN · G. BLIX-UPSALA · J. H. DE BOER-EINDHOVEN · M. BOETIUS-DRESDEN · P. BOGDAN-JASSY · H. BORSOOK-PASADENA · E. R. CALEY-PRINCETON · N. D. COSTEANU-CERNAUTI · O. DAFERT-WIEN · P. W. DANCOWORTH-HANNOVER · G. DENIGÈS-BORDEAUX · H. J. DEUTICKE-BONN · W. DIEMAIR-MÜNCHEN · E. DITTLER-WIEN · J. V. DUBSKY-BRÜNN · R. DWORZAK-WIEN · E. EGGRIWE-RIGA · R. EHRENBERG-GÖTTINGEN · E. EPSTEIN-WIEN · J. ERDÖS-BUDAPEST · H. v. EULER-STOCKHOLM · R. FABRE-PARIS · F. FALTIS-WIEN · A. FISCHER-KOPENHAGEN · H. FISCHER-BERLIN · C. H. FISKE-CAMBRIDGE-BOSTON · A. FRANKE-WIEN · CL. FROMAGEOT-LYON · L. FUCHS-WIEN · N. H. FURMAN-PRINCETON · M. FURTER-ZÜRICH · A. GLAZUNOV-PRIBRAM · E. GLEDITSCH-BLINDERN-OSLO · W. O. DE GRAAFF-UTRECHT · R. GRENGG-WIEN · L. HACKSPILL-PARIS · M. HAITINGER-WIEN · L. T. HALLETT-ROCHESTER · F. HAUROWITZ-PRAG · PH. B. HAWK-NEW YORK · K. HÖFLER-WIEN · H. HOLTER-KOPENHAGEN · L. VAN ITALLIE-LEIDEN · H. JANSCH-WIEN · G. JOACHIMOGLU-ATHEN · P. KARRER-ZÜRICH · A. KLEMENC-WIEN · J. KNOP-BRÜNN · E. KROUPA-WIEN · S. KÜHNEL-HAGEN-KOPENHAGEN · H. LEITMEIER-WIEN · K. LINDERSTRÖM-LANG-KOPENHAGEN · G. G. LONGINESCU-BUCURESTI · G. LUNDE-STAVANGER · G. E. F. LUNDELL-WASHINGTON · C. MAHR-MARBURG · LAHN · K. L. MALJAROFF-MOSKAU · H. MARK-WIEN · A. MARTINI-ROSARIO · A. MAYRHOFER-WIEN · J. MEYER-BRESLAU · G. v. MIKÓ-DEBRECEEN · A. v. MURALT-BERN · K. NOSAKA-TOKIO · P. RÂŸ-CALCUTTA · L. ROSENTHALER-BERN · O. RUFF-BRESLAU · L. RUZICKA-ZÜRICH · K. SAKAGUCHI-TOKIO · E. B. SANDELL-MINNEAPOLIS · T. SASAKI-TOKIO · G. SCHENCK-HEIDELBERG · H. SCHMALFUSS-HAMBURG · A. SCHÖBERL-WÜRZBURG · E. SCHULEK-BUDAPEST · J. SCHWAIBOLD-MÜNCHEN · M. SHIOIRI-TOKIO · G. F. SMITH-URBANA · S. P. L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN · G. SPACU-CLUJ · E. SPÁTH-WIEN · L. W. STAPLES-OREGON · E. STARKENSTEIN-PRAG · A. J. STEENHAUER-LEIDEN · A. STOCK-BERLIN · N. STRAFFORD-MANCHESTER · R. STREBINGER-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · A. v. SZENT-GYÖRGYI-SZEGED · H. TAUBER-FLORENCE · TH. A. THOMSON-DUNEDIN · V. M. TRIKOJUS-SIDNEY · KW. F. TSENG-SHANGHAI · R. UZEL-PRAG · S. E. VEIBEL-KOPENHAGEN · F. VIEBÖCK-WIEN · E. WALDSCHMIDT-LEITZ-PRAG · E. M. P. WIDMARK-LUND · J. H. YOE-VIRGINIA · F. ZARIBNICKY-WIEN · E. ZEYNEK-PRAG · C. ZENGHELIS-ATHEN

REDIGIERT VON

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · G. BERTRAND-PARIS · H. V. A. BRISCOE-LONDON · H. EPPINGER-WIEN · F. FISCHLER-MÜNCHEN · F. HECHT-WIEN · I. M. KOLTHOFF-MINNEAPOLIS · C. W. MASON-ITHACA · J. W. MATTHEWS-LONDON · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELT · I. K. PARNAS-LEMBERG · R. WASICKY-WIEN · P. WENGER-GENÈVE · H. H. WILLARD-ANN ARBOR · H. ZANGGER-ZÜRICH

ORGAN DER

ÖSTERREICHISCHEN MIKROCHEMISCHEN GESELLSCHAFT
UND DES MICROCHEMICAL CLUB (GREAT BRITAIN)

BAND III, VIERTES HEFT

MIT 8 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 28. JULI 1938)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN WIEN · 1938

Mikrochim.
Acta

Die

Mikrochimica Acta

erscheinen zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 36.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhalts werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskriptsendungen werden erbeten an die

Schriftleitung der „Mikrochimica Acta“

Wien I, Schottengasse 4.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten außer einem Unkostenersatz für ihre Arbeit 75 Sonderdrucke ihrer Arbeit unentgeltlich.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein und zu diesem Zwecke die Aufnahmebedingungen, die auf der IV. Umschlagseite gedruckt sind, beachten.

Verlag von Julius Springer in Wien I

III. Band**Inhaltsverzeichnis****4. Heft**

Seite

Ishidate, M. Mikrochemischer Nachweis von o-Dioxo- und Oxomethylenverbindungen	283
Shioiri, M., und S. Mitui. Die Mikrobestimmung des zweiwertigen Eisens in Gesteinen und Silikatmineralen	291
Mahr, C. Ein selektiver mikrochemischer Cadmiumnachweis	300
Erdős, J., und B. László. Eine Apparatur zur Mikro-Wasserdampfdestillation	304
Kroupa, Edith. Mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran ..	306
Hecht, F., und F. Korkisch. Mikrogravimetrische Kobaltbestimmung mit α -Nitroso- β -naphthol	313
Kindinger, M., und K. Koller. Über das Verhalten extrem dünner Metallschichten bei verschiedenen Bedingungen (Sammelreferat)	317
Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes	326
Buchbesprechungen	348

Aus dem Chemischen Laboratorium der Volkshochschule Wien XVI.

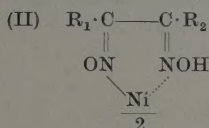
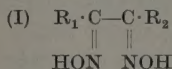
Mikrochemischer Nachweis von o-Dioxo- und Oxomethylenverbindungen.

Von

M. Ishidate.

(Eingegangen am 28. Februar 1938.)

Es ist bekannt, daß fast alle 1,2-Dioxime von der Formel (I) mit Nickel-salzen unter Bildung von Innerkomplexverbindungen (II) farbige Nieder-



schläge liefern; die Umsetzung mit Diacetyldioxim bietet die Möglichkeit einer weitgehend selektiven Tüpfelreaktion auf Nickel. Es ist nun möglich, die Nickelsalzbildung zum Nachweis von Dioxoverbindungen zu verwenden, die ihrerseits zur Bildung eines 1,2-Dioxims befähigt sind. Auf Grund der stereochemischen Konfiguration sind von den drei möglichen o-Dioxoisomeren die Anti- und Amphidioxime zur Bildung von Nickelkomplexsalzen befähigt;¹ Syndioxime reagieren nicht mit Nickel-salzen. Da aber beim Oximieren der Dioxogruppen mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung im allgemeinen alle drei Isomeren nebeneinander entstehen, ist zu erwarten, daß die Nickelreaktion immer eintreten müsse. Praktische Versuche zeigten auch tatsächlich, daß aliphatische und monozyklische hydroaromatische Dioxoverbindungen durch Oximierung und Nickelsalzbildung noch in sehr kleinen Mengen durch die Bildung von gelben oder roten Nickelkomplexsalzen nachgewiesen werden können. Auf dieser Grundlage konnte daher ein neuer Mikronachweis von aliphatischen Dioxoverbindungen in Form einer Tropfenreaktion ausgearbeitet werden.

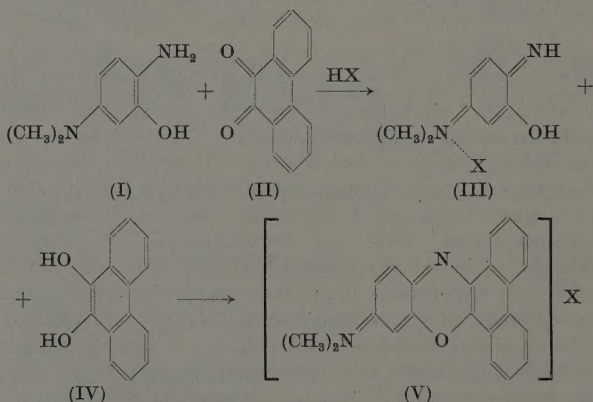
Aber bei einigen o-Dioxoverbindungen, wie Phenanthrenchinon, Benzil, Kampferchinon, geht die Oximierung nicht glatt vor sich; daher

¹ P. Pfeiffer: Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1811 (1930); siehe K. Freudenberg: Stereochemie. Wien 1933. S. 963.

bleibt die Nickelreaktion aus. Die Ursache dieser Abweichung vom allgemeinen Verhalten aliphatischer o-Dioxoverbindungen ist der Umstand, daß diese Verbindungen orthochinoiden Charakter besitzen.

Die genannten Verbindungen sind immer mehr oder weniger farbig und gegen Reduktionsmittel wenig beständig. Wenn man sie mit überschüssigem Hydroxylamin behandelt, bekommt man überhaupt nicht oder nur zu einem geringen Teil die entsprechenden Dioxime, da Hydroxylamin in diesem Fall nicht oximierend, sondern reduzierend wirkt. Darum ist bei solchen orthochinoiden Verbindungen oder im allgemeinen bei leicht reduzierbaren Orthodicarbonylverbindungen die Nickelreaktion nach erfolgter Behandlung mit Hydroxylamin negativ. Immerhin ermöglicht dieses verschiedene Verhalten von aliphatischen und aromatischen o-Dioxoverbindungen gegenüber Hydroxylamin und Nickelsalz die Unterscheidung zwischen den beiden Körperklassen. Hingegen gelang es, eine Methode auszuarbeiten, durch die lediglich aromatische, nicht aber aliphatische o-Dioxoverbindungen eindeutig nachweisbar sind.

Es ist schon lange bekannt, daß 5-Dimethylamino-2-aminophenol (I) mit Phenanthrenchinon (II) in dem tautomeren System der Formen III + IV



einen tiefblauen Oxazinfarbstoff (V) bildet. Diese Reaktion ist unter geeigneten Bedingungen außerordentlich empfindlich und zum Nachweis von o-Dioxoverbindungen wie Benzil und Kampferchinon, bei welchen die Oximierung durch Hydroxylamin schwer von statten geht, besonders zu empfehlen. Wichtig ist die Tatsache, daß die genannte Oxazinreaktion bei aliphatischen o-Diketonen, welche zur Bildung eines Dioxims und daher auch zur Nickelreaktion befähigt sind, ausbleibt und infolgedessen zur Unterscheidung der beiden Körperklassen und zur Konstitutionsaufklärung gute Dienste leisten kann.

1. Nachweis aliphatischer o-Dioxoverbindungen mit Hydroxylamin und Nickelsalz.

Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung wird in einem Spitzröhrchen mit einem Tropfen Hydroxylaminlösung versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Man bringt einen Tropfen dieser klaren Lösung auf Filtrierpapier und tüpfelt mit einem Tropfen Nickelacetatlösung an, wobei je nach der Menge sogleich oder erst nach Dämpfen über Ammoniak eine mehr oder weniger intensiv gelbe oder rote Färbung auftritt.

Reagenzien: 1. Hydroxylaminlösung: 1 g Hydroxylaminchlorhydrat, 1 g Natriumacetat, 2 ccm Wasser.

2. 5%ige Nickelacetatlösung.

2. Nachweis aromatischer o-Dioxoverbindungen mit 2-Amino-5-dimethylaminophenol.

Ein Tropfen der zu prüfenden Lösung, die kein Oxydationsmittel enthalten darf, wird in einem Spitzröhrchen mit zwei Tropfen Reagens versetzt, wobei je nach der Menge sogleich oder erst nach schwachem Erwärmen eine mehr oder weniger intensive Blaufärbung auftritt, die man gegen weißes Papier gut erkennen kann. Bei kleinen Mengen ist ein Blindversuch zu empfehlen.

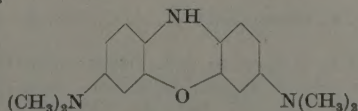
Reagens: Da die Reagenslösung durch Luft ziemlich schnell oxydiert und blau gefärbt wird,¹ muß man sie jeweils frisch aus 2-Nitroso-5-dimethylaminophenol durch Reduktion folgendermaßen herstellen: 0,05 g 2-Nitroso-5-dimethylaminophenol werden in 5 ccm Eisessig suspendiert und mit Zinkstaub unter Kühlung bis zur Entfärbung geschüttelt. Man filtriert hierauf und verdünnt mit Eisessig zu 10 ccm. Nach einiger Zeit wird die Lösung schwach blau.

Darstellung des 2-Nitroso-5-dimethylaminophenols:² In die Lösung von 10 g 3-Dimethylaminophenol in 10 ccm Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure trägt man bei 0° eine Lösung von 5,3 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser ein. Bräunlichgelbe Kristalle; F (aus Alkohol) = 167°.

3. Nachweis von Oxomethylenverbindungen.

Die unter 1 beschriebene Reaktion kann auch zum Nachweis von Oxomethylenverbindungen verwendet werden, wenn die der CO-Gruppe be-

¹ Über die intermediär gebildete Leukoverbindung: 2,7-Bis-(dimethylamino-)phenoxazin:



² R. Möhlau: Ber. Dtsch. chem. Ges. 25, 1059 (1892).

nachbarte CH_2 -Gruppe durch Oxydation ebenfalls in $-\text{CO}-$ übergeführt wird. Die einer Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe wird von Selendioxyd leicht angegriffen und unter Bildung von o-Dioxoverbindungen oxydiert. Die Oxydationswirkung des Selendioxyds ist für diese Gruppierung spezifisch.¹

So werden z. B. Aceton und Propionaldehyd zu Methylglyoxal, Cyclopentanon und Cyclohexanon zu den entsprechenden Dionen, Menthon zu Buccocampher und Campher zu Campherchinon oxydiert.

Diese so entstandenen o-Dioxoverbindungen können (ausgenommen solche mit chinonähnlichem Charakter, wie z. B. Benzil oder Campherchinon, desgleichen enolisierte Diketone, wie z. B. Buccocampher) oximiert und durch Bildung farbiger Nickelsalze nachgewiesen werden. Diese Reaktion läßt sich als Mikronachweis der Gruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ verwenden.

Die Reaktion ist insofern für die Gruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_2-$ nicht völlig eindeutig, als die letzten Endes in Reaktion tretenden o-Dioxoverbindungen durch die Oxydationswirkung der selenigen Säure fallweise auch noch aus anderen Gruppierungen stammen können, und zwar: A. Ebenso wie Oxomethylengruppen werden auch Verbindungen vom Typus der Acyloine $\text{R}_1-\text{CO}-\text{CHOH}-\text{R}_2$ zu den entsprechenden Dioxoverbindungen oxydiert; zum Unterschied von der Oxomethylengruppierung wird diese Gruppierung übrigens auch durch andere Oxydationsmittel (Chromsäure, Ferricyankalium usw.) leicht zu den o-Diketonen oxydiert. B. Die selenige Säure ist ferner fähig, ungesättigte Kohlenwasserstoffe zu den entsprechenden α,β -ungesättigten Ketonen zu oxydieren,² die dann ihrerseits nach A zu Diketonen weiter oxydiert werden können. C. Schließlich kann auch die Gruppierung $-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ durch Oxydation bis zum Diketon geführt werden. Wenn man sich vergewissert hat, daß die zu untersuchende Verbindung keiner der eben genannten Typen angehört, fallen selbstverständlich die eben genannten Einschränkungen der Eindeutigkeit der Reaktion fort.

Die orthochinonähnlichen Diketone dürften sich, wie oben erwähnt, durch die Bildung der Oxazinfarbstoffe nachweisen lassen, wenn es möglich wäre, nach der Oxydation die überschüssige selenige Säure ohne Veränderung des Diketons zu entfernen, was leider bis jetzt noch nicht gelungen ist.

Ausführung: Ein Tropfen der zu untersuchenden alkoholischen Lösung wird in einer Kapillare mit einigen Körnchen seleniger Säure eingeschlossen und 20 Minuten lang auf 150 bis 170° erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Kapillare geöffnet, der Inhalt in ein Spitzröhrchen gebracht, mit 2 Tropfen Hydroxylaminlösung versetzt und kurze Zeit erwärmt, wobei die überschüssige selenige Säure zu Selen reduziert wird. Das abgeschiedene

¹ H. L. Riley, J. F. Morley und N. A. C. Friend: Journ. chem. Soc. London 1932, 1875.

² E. Schwenk und E. Borgwardt: Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1601 (1932); G. Dupont, J. Allard und R. Dulou: Bull. Soc. chim. France [4] 53, 599 (1933); W. Zacharewicz: Roczniki Chem. 16, 290 (1936); durch Chem. Ztrbl. 1936 II, 2384.

Selen zentrifugiert man unter Zusatz von Tierkohle ab. Ein Tropfen der überstehenden klaren Lösung wird jetzt auf Papier gebracht und mit einem Tropfen Nickelacetatlösung angetupft. Ein gelber oder roter Fleck zeigt die Anwesenheit der genannten Gruppe an.

Reagenzien: 1. Festes Selendioxyd.

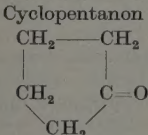
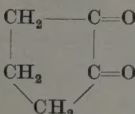
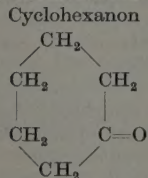
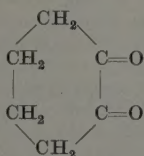
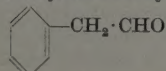
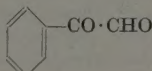
2. Hydroxylaminlösung (wie oben).

3. 5%ige Nickelacetatlösung.

4. Tierkohle.

Die Erfassungsgrenzen dieser beiden Reaktionen sind aus den nachfolgenden Tabellen I und II zu entnehmen.

Tabelle I. Nachweis durch das Nickelsalz.

Name und Formel	Oxydationsprodukt	Erfassungsgrenze in γ	Grenzkonzentration	Farbe
Acetoin $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	—	0,5	1:50 000	rot
Aceton $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$	50	1:500	rot
Methyläthylketon $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$	25	1:1 000	braunrot
Cyclopentanon 		5	1:5 000	orange
Cyclohexanon 		2,5	1:10 000	rot
Methylheptonon $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} : \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} : \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$	2,5	1:10 000	gelb-orange
Phenylacetaldehyd 		5	1:5 000	orange

Fortsetzung der Tabelle I.

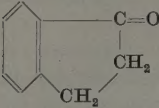
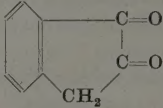
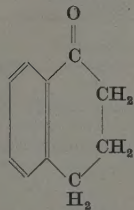
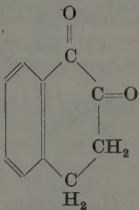
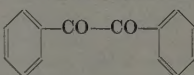
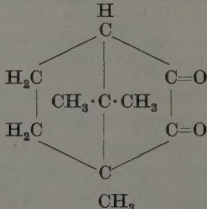
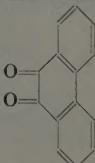
Name und Formel	Oxydationsprodukt	Erfassungs- grenze in γ	Grenz- konzentra- tion	Farbe
Hydrindon (1) 		10	1 : 2 500	orange
α -Tetralon 		10	1 : 2 500	orange

Tabelle II. Nachweis mit 2-Amino-5-dimethylaminophenol.

Name	Formel	Erfassungs- grenze in γ	Grenz- konzentra- tion	Farbe
Benzil		2,5	1 : 10 000	blau
Campherchinon		1	1 : 40 000	blau
Phenanthrenchinon		0,25	1 : 100 000	blau

Zusammenfassung.

Die Reaktion der 1,2-Dioxime mit Nickelsalzen, deren Verwendung zum Nickelnachweis allgemein bekannt ist, soll in der vorliegenden Arbeit zum Nachweis von 1,2-Dioxoverbindungen durch Oximierung und anschließende Prüfung mit Nickelsalz herangezogen werden. Die Versuche zeigen, daß dieser Nachweis gelingt, abgesehen von jenen Ausnahmefällen, wo es sich um Dioxoverbindungen von chinoidem Charakter handelt, wie Phenanthrenchinon usw., auf die das Hydroxylamin reduzierend einwirkt, so daß die Oximbildung ausbleibt.

Der Nachweis solcher o-Diketone gelingt dagegen mit 5-Dimethylamino-2-aminophenol durch Bildung eines intensiv blauen Oxazinfarbstoffes; diese letztere Reaktion versagt andererseits gerade bei jenen (z. B. aliphatischen) Dioxoverbindungen, die zur Oximbildung geeignet sind, so daß diese beiden Unterklassen gut unterschieden werden können.

Schließlich wird erwähnt, daß Oxomethylenverbindungen durch selenige Säure in ziemlich spezifischer Weise zu o-Dicarbonylverbindungen oxydiert werden, die sich anschließend nach Oximierung durch die Nickelsalzreaktion nachweisen lassen; so kann die letztere zum indirekten Nachweis der Gruppe $\text{—CO—CH}_2\text{—}$ verwendet werden, wenn man sich vergewissert hat, daß keine der — in der Arbeit diskutierten — anderen Gruppierungen vorhanden ist, die bei der Oxydation mit seleniger Säure ebenfalls zwei Carbonyle in o-Stellung liefern würden.

Summary.

The reaction which 1,2-dioximes give with nickel salts has been used, as is generally known, for the detection of nickel. It is intended, in the paper present, to apply that reaction for the detection of 1,2-dioxo compounds. The test is carried out by converting the unknown substance to an oxime which, in its turn, is identified by addition of a nickel salt. It is shown by experiments that the test described can be carried out with success except in such unusual cases as in the presence of dioxo compounds of chinoid character, like phenanthrene quinone, etc. Those substances are reduced by the hydroxylamine and, consequently, oxime fails to appear.

In the contrary, such o-diketones can be successfully detected by means of 5-dimethylamino-2-aminophenol. Hereby, an oxazine dyestuff of intensive blue colour is formed; on the other hand, this latter reaction fails to appear with those very dioxo compounds (e. g., aliphatic ones) which are able to form oximes. Thus, both of those sub-classes can be well distinguished from each other.

It is mentioned, at last, that oxo methylene compounds can be oxidized, in a rather specific way, by means of selenious acid. As a result, o-dicarbonyl compounds are formed; these are converted to the respective oximes which, subsequently, can be detected by the nickel salt reaction. Accordingly, that reaction can be used for an indirect detection of the $\text{—CO—CH}_2\text{—}$ group. It has to be ascertained beforehand, that none of the other groupings — discussed in the paper in hand — is present, which also would yield two carbonyls in ortho position by being oxidized with selenious acid.

Résumé.

La réaction des 1,2-dioximes avec des sels de nickel, dont l'emploi pour le dosage du nickel est bien connue, sera employée dans ce travail pour le dosage des combinaisons 1,2-dioxo par la préparation de l'oxime et indication suivante avec le sel de nickel. Les expériences montrent, que ce dosage est possible, abstraction faite des cas où il s'agit des combinaisons dioxos d'un caractère chinoïde, comme p. ex. phenanthrenchinone, qui sont reductées par l'hydroxylamine, de sorte que la formation d'un oxime n'a pas lieu.

Le dosage de telles o-dicétones réussit cependant avec 5-diméthylamino-2-aminophénol par la formation d'une matière colorante d'oxazine intensive bleue; cette réaction-ci ne fonctionne justement pas chez de telles combinaisons, p. ex. aliphatiques, qui sont capable de la formation d'un oxime, de sorte que ces deux classes peuvent être bien différenciées.

Enfin on mentionne, que les combinaisons oxyméthylènes s'oxydent assez spécifiquement par acide sélénieux à des combinaisons o-dicarbonyles, qui peuvent être dosées par préparation de l'oxime et réaction du sel de nickel; cette réaction-ci peut être employée comme dosage indirecte du groupe: $\text{—CO—CH}_2\text{—}$, si l'on s'est assuré de l'inexistence d'autres groupes — discutés dans ce travail-ci — qui fournissaient aussi deux o-carbonyles par l'oxydation avec acide sélénieux.

Aus der Kaiserlich-japanischen landwirtschaftlichen Versuchsstation in Tokio.
Direktor: Prof. Dr. H. Ando.

Die Mikrobestimmung des zweiwertigen Eisens in Gesteinen und Silikatmineralen.

Von

M. Shioiri und S. Mitui.

(Eingegangen am 8. April 1938.)

Im letzten Jahrzehnt ist eine Reihe von Untersuchungen über mikrochemische Silikatmineralanalyse veröffentlicht worden.¹ Ein dringendes Bedürfnis, beim Vorliegen geringer Mengen an Probematerial eine einfach und schnell durchzuführende Gesamtanalyse der Bodenkolloide bzw. gesteinsbildenden Mineralien zu ermöglichen, hat auch einen von uns (Shioiri) während der Jahre 1933 bis 1935 veranlaßt, mit Hilfe der bekannten mikroanalytischen Technik von F. Emich (Filterstäbchenmethode) die Bestimmung von SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , MnO , CaO , MgO , K_2O und Na_2O mit 10 bis 20 mg Einwaage vorzunehmen.² Diese Mikromethode hat seither bei einigen japanischen Fachgenossen Anwendung zur Analyse von Bodenkolloiden³ und Gesteinen⁴ gefunden und sich als einwandfrei bewährt.

Im Anschluß an die früheren Veröffentlichungen wird in der vorliegenden Arbeit die seinerzeit unterlassene Mikrobestimmung des zwei-

¹ Vgl. F. Hecht: *Mikrochimica Acta* **2**, 120 (1937). (Sammelreferat.)

² M. Shioiri und T. Nagahara: *Journ. of the Imperial Agricultural Experiment Station* **2**, 161 (1933) (japanisch mit deutscher Zusammenfassung); M. Shioiri und S. Kanematsu: *Journ. of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists* **12**, 180 (1934) (japanisch); vgl. hierzu auch F. Hecht: a. a. O., 141; M. Shioiri und S. Mitui: *Journ. of the Science of Soil and Manure, Japan*, **8** (suppl. bind.), 50 (1934) (in japanischer Sprache; die Arbeit behandelt eine Halbmikromethode zur Analyse von Boden- und Pflanzmaterialien nach dem bei der Mikromethode angewendeten Arbeitsgang).

³ S. Osugi und S. Morita: *Journ. of the Agricultural Chemical Society of Japan* **12**, 836 (1936) (japanisch).

⁴ I. Iwasaki: *Journ. of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists* **13**, 92 (1935) (japanisch); vgl. auch hierzu F. Hecht: a. a. O., 145; I. Iwasaki: *Journ. of the Chemical Society of Japan* **56**, 1511 (1935) (japanisch).

wertigen Eisens beschrieben, wie sie seit 1936 in unserem Laboratorium erfolgreich zur Anwendung kommt.¹ Betreffs des einschlägigen Schrifttums, in dem die Untersuchungen von *H. Hueber*, *R. Treje* und *H. Alber*, *O. Hackl* und *F. Hecht* berücksichtigt werden, sei auf das Sammelreferat bzw. eine Arbeit von *F. Hecht*² hingewiesen.

Dem im folgenden beschriebenen Arbeitsgang liegt im wesentlichen das Makroverfahren nach *J. P. Cooke*³ zugrunde, bei dem der Aufschluß mit Schwefelsäure und Flußsäure in der Hitze unter Fernhaltung von Luftsauerstoff vorgenommen und nach dem Zusatz einer genügenden Menge Borsäure zur Bindung der Flußsäure das Ferro-eisen mit Permanganat titriert wird. Die Mikroapparatur erfuhr natürlich einige wesentliche und zweckmäßige Umgestaltungen gegenüber dem makroanalytischen Vorbild.

Apparatur.

Beim Ausbau der Apparatur wurde namentlich darauf Rücksicht genommen, jede mögliche Oxydation des Ferroeisens während des Mineralaufschlusses mit Schwefelsäure und Flußsäure zu vermeiden. Eine etwaige Oxydation des Ferroeisens bei der Titration mit Permanganat ist nicht zu befürchten, da diese, wie beim *Cookeschen* Verfahren üblich, in Anwesenheit einer genügenden Borsäuremenge ausgeführt wird und Ferroeisen an der Luft bei Gegenwart von Fluoborsäure ausreichend beständig ist.⁴

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus einer Zersetzungsvorrichtung *Z*, einem *Kippschen* Kohlensäureentwicklungsapparat *A* und einem Dampfentwickler *C* (Abb. 1).

1. *Zersetzungsvorrichtung*. Diese ist aus gewöhnlichem Geräteglass gefertigt und besteht, wie aus Abb. 2 hervorgeht, aus einem Zersetzungsraum *R*, der mit einem nach oben schwach gewölbten, in der Mitte durchlochten Glasdeckel *F* und einer unmittelbar angeschmolzenen, unten mit einem Kapillarröhrchen *D*, seitlich mit einem Dreiweghahn *H* verbundenen Schaumkugel *G* versehen ist. Über *F* setzt man einen Glasaufsatz *E*, der oben in eine kapillare Spitze übergeht. *E* und *F* bzw. *F* und *R* werden durch Schliff aufeinandergefügt; *G* und *D* bzw. *G* und *H* werden untereinander durch Gummischlauchstücke verbunden. Im Zersetzungsraum *R* befindet sich ein Platindrahring *T* mit senkrecht nach unten ge-

¹ In japanischer Sprache veröffentlicht: *M. Shioiri* und *S. Mitui*: Journ. of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists **16**, 125 (1936).

² *F. Hecht*: a. a. O.; ebenda, 188.

³ Vgl. *W. F. Hillebrand* und *G. E. F. Lundell*: Applied Inorganic Analysis. New York 1929. S. 782.

⁴ *O. L. Barneby*: Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1481 (1915).

bogenen Füßen, auf den ein mit Rand versehenes Platintiegelchen *P* (Abb. 1)¹ aufgesetzt wird (Durchmesser 13 mm, Höhe 10 mm, Inhalt 1,3 ccm), in dem der Mineralaufschluß vorzunehmen ist. Die untere Spitze von *D* taucht in den mit Wasser gefüllten Becher *K* (Abb. 1) ein. Es gelingt auf diese Weise, einen einwandfreien Schutz gegen Luftzutritt zu bewirken sowie ein automatisches Abfließen des kondensierten Wassers zu erzielen. Mit Hilfe des Dreiweghahnes *H* kann man sofortiges Umschal-

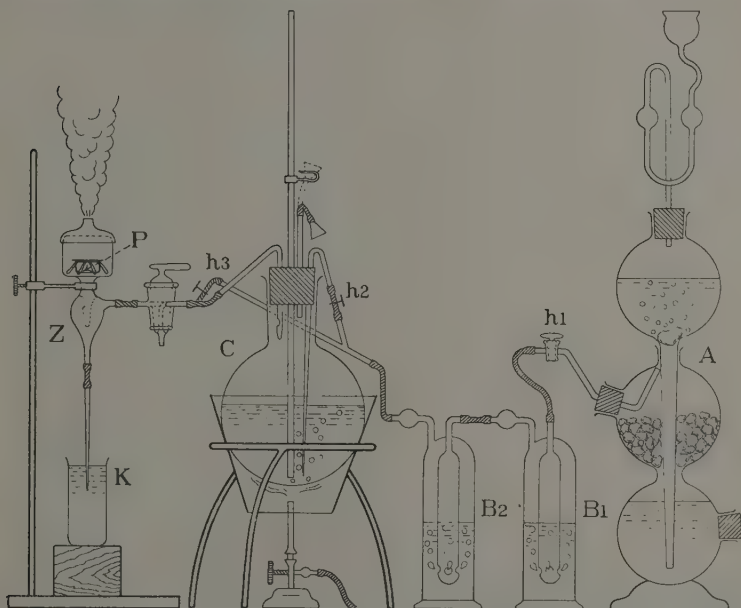


Abb. 1.

ten des Kohlendioxyd- bzw. Wasserdampfstroms herbeiführen, indem man ihn aus der skizzierten Lage (Abb. 2) um 120° umdreht. Die Glasgeräte werden natürlich im Laufe der Analysen durch Flußsäuredämpfe angeätzt, doch braucht man diesem Umstand nicht allzusehr Rechnung zu tragen, da in der Mikroanalyse die Menge der Flußsäure bei einmaligem Aufschluß weitaus zu gering ist, um einen öfteren Gebrauch der Vorrichtung zu verhindern.

2. *Kohlensäuregenerator*. Als solcher wird zweckmäßig ein *Kippscher* Apparat angewendet. Beim Füllen und Vorbereiten des Apparats wird

¹ In Abb. 2 weggelassen.

insbesondere die Vorschrift von *F. Pregl*² (s. Mikrostickstoffbestimmung nach *Dumas*) beachtet, um vollständige Entlüftung zu erzielen. Das entwickelte Kohlendioxyd wäscht man ferner erst mit gesättigter Natriumbicarbonat- (in Waschflasche *B*₁), dann mit gesättigter Kupfersulfatlösung (in Waschflasche *B*₂), da bekannterweise schon geringe Spuren beigemengten Schwefelwasserstoffes störend einwirken können, indem dreiwertiges Eisen reduziert wird.

3. Dampfentwickler (Abb. 1 C).

Zur Erzeugung des Wasserdampfes dient ein Kolben von 1 l Inhalt. Dieser wird mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen vier Bohrungen ein langes Steigrohr, ein unten zur Kapillare ausgezogenes Einleitungsrohr für Kohlendioxyd, ein Wasserzulauftrichter und schließlich ein gebogenes Dampfausströmungsrohr führen.

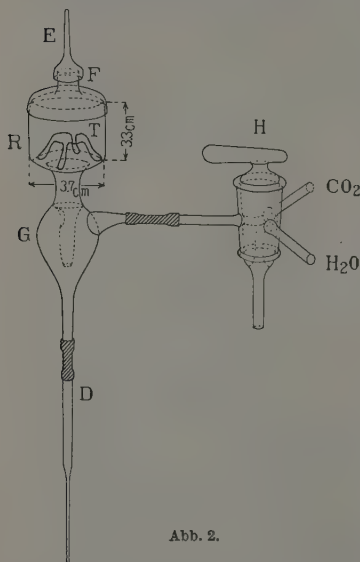


Abb. 2.

Arbeitsweise.

Hierbei wird folgendermaßen verfahren:

1. Man bringt den Dreiweghahn *H* in die in Abb. 2 skizzierte Stellung, hängt den Trichter des Dampfentwicklungskolbens auf (gestrichelte Stellung in Abb. 1) und öffnet den Glashahn *h*₁ sowie die Quetschhähne *h*₂

und *h*₃ (Abb. 1). Der Hahn *h*₃ wird nach kurzem Durchleiten des Kohlendioxyds geschlossen. Hierauf wird das Wasser im Dampfentwicklungskolben unter dauerndem Einleiten von Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt. Der Wasserdampf entweicht teils durch den Hahn *H* nach unten, teils durch den Trichter nach oben. Das in Bläschenform die Flüssigkeit durchströmende Kohlendioxyd bewirkt ein gleichmäßiges Sieden des über freier Flamme erhitzten Wassers. Der Trichter wird nach einiger Zeit des Siedens wieder ausgehängt.

2. 5 bis 30 mg des Mineralpulvers werden inzwischen mit Hilfe der Mikrowaage² in das oben erwähnte Platintiegelchen eingewogen, mit 0,2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3)³ unter Umschwenken gut ange-

¹ *F. Pregl* (*H. Roth*): Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. Berlin 1935. S. 88.

² Die Autoren benützten eine *Kuhlmann*-Waage.

³ Volumteile.

feuchtet und nochmals mit der gleichen Menge Schwefelsäure versetzt. Bei der Analyse des Olivins, wie sie im folgenden beschrieben wird, empfiehlt sich ein Zusatz von 10 bis 15 mg reinen Quarzpulvers, um lästigem Festkleben der Substanz vorzubeugen (vgl. S. 297). Hierauf setzt man das Platintiegelchen sorgfältig auf den im Zersetzungsraum *R* befindlichen Platindrahring und bedeckt *R* gemäß Abb. 2 mit dem Glasdeckel *F* und dem Glasaufsatz *E*.

3. Nun öffnet man den Quetschhahn h_3 (h_2 ist geöffnet geblieben) und beginnt, den Kohlendioxydstrom durch die Schaumkugel in den Zersetzungsraum einzuleiten. Das Kohlendioxyd entweicht durch die Kapillarspitze des Aufsatzes *E* nach oben, bzw. entströmt nach unten durch das Glasrohr *D* gleichmäßig in Form von Bläschen in das mit Wasser gefüllte Becherglas *K*.

4. Nach drei Minuten langem Durchleiten des Kohlendioxyds wird der Aufsatz *E* entfernt, worauf man sogleich durch das zentrale Loch von *F* zehn Tropfen (etwa 0,3 ccm) reiner Flußsäure vorsichtigerweise mit Hilfe eines Silberrohrs von 9 cm Länge und 3 mm Durchmesser in den Platintiegel bringt. Das Silberrohr wird dabei etwa 3 cm tief durch das Loch hineingeschoben.

5. Sodann dreht man den Hahn *H* um 120° , sodaß der Kohlendioxydstrom abgeschaltet und durch Wasserdampf ersetzt wird. Der Tiegelinhalt wird dadurch im Wasserdampfstrom erhitzt. Den Hahn h_3 schließt man sofort, um unnötigen Verlust an Kohlendioxyd zu vermeiden.

6. Der Aufschluß im Wasserdampfstrom ist in der Regel nach 30 Minuten beendet. Nun öffnet man den Hahn h_3 und läßt einen Augenblick das Kohlendioxyd durch den Hahn *H* nach unten ausströmen; dann dreht man den letzteren um 120° nach rechts um und läßt den Tiegelinhalt drei Minuten lang im luftfreien Kohlendioxydstrom abkühlen.

7. Hierauf schreitet man zur Titration des Ferroeisens. Zu diesem Zweck hat man vorher 0,3 g gepulverte Borsäure und 7 ccm verdünnte, vorher mit reiner Borsäure gesättigte Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 40 Vol. Wasser) in einen etwa 20 ccm fassenden Porzellantiegel eingebracht. In diesen wird der Platintiegel samt dem abgekühlten Inhalt mit Hilfe einer Platinspitzenpinzette sofort hincingleiten lassen und mit $\frac{1}{50}$ n-Permanganatlösung bis zur bleibenden Rosafärbung titriert. 1 ccm $\frac{1}{50}$ n- KMnO_4 -Lösung entspricht 1,437 mg FeO.

Beleganalysen.

Als Testsubstanz für die Untersuchung der Frage, ob bei der Durchführung der Analyse Oxydation des Ferroeisens zu befürchten ist, wurde umkristallisiertes, analysenreines Ammoniumferrosulfat $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die in Tab. 1 wiedergegebenen Resultate bieten eine einwandfreie Gewähr dafür, daß keine solche Oxydation eintritt. Indessen verbrauchten von der bei diesen Versuchen angewendeten

40%igen Flußsäure je 10 Tropfen (etwa 0,3 cem) 0,024 cem $\frac{1}{50}$ n-KMnO₄-Lösung, was bei der Titration als Korrektur berücksichtigt werden mußte.

Tabelle 1: Ferroammoniumsulfat.

Nr.	Einwaage in mg	Angew. HF (Zahl der Tropfen)	Erhitzungsdauer in Minuten	Verbrauch an $\frac{1}{50}$ n-KMnO ₄ in cem	FeO	
					Gefunden in mg	Berechnet in mg
1	9,840	0	0	1,257	1,806	1,803
2	13,470	0	0	1,714	2,463	2,468
3	10,820	0	0	1,380	1,983	1,982
4	9,655	10	30	1,240	1,782	1,769
5	7,800	10	30	0,987	1,418	1,429
6	7,605	8	60	0,974	1,400	1,393
7	10,503	10	60	1,337	1,921	1,924

Bemerkungen: 1. Bei den Versuchen Nr. 1 bis 3 wurde unmittelbar titriert.
2. Bei den Versuchen Nr. 4 bis 7 wurde erst nach Durchführung des ganzen Analysenganges titriert.

Außerdem wurden Silikatminerale und Gesteine — Augit, Olivin, Hornblende, Olivinpyroxenandesit und Granit — mikroanalysiert. Zur Gewinnung der Probematerialien wurden diese Substanzen zuerst im sogenannten Diamantmörser zerklopft, dann durch ein Platindrahtnetz von 60 „mesh“ (pro inch) wiederholt gesiebt und zuletzt im Achatmörser 5 Minuten lang unter Alkohol gerieben und an der Luft getrocknet.

Tabelle 2: Augit.

Mikroverfahren						Makroverfahren nach <i>Cooke</i> FeO in %
Nr.	Einwaage in mg	Erhitzungs- dauer in Minuten	Verbrauch an $\frac{1}{50}$ n-KMnO ₄ in ccm	FeO gefunden		
				in mg	in %	
1	29,490	20	1,176	1,690	5,73	5,79 5,77 <u>5,75</u> 5,77 (Mittel)
2	27,715	45	1,111	1,597	5,76	
3	27,155	15	1,088	1,563	5,76	
4	26,430	30	1,058	1,520	5,75	
5	25,615	60	1,027	1,476	5,76	
6	25,040	30	1,006	1,446	5,77	
7	12,260	30	0,486	0,698	5,69	
8	10,820	20	0,431	0,619	5,72	
9	5,355	20	0,214	0,308	5,75	
10	3,690	20	0,145	0,208	5,64	
11	1,710	20	0,061	0,088	5,15	
12	25,750	30	1,045	1,502	5,83	
13	25,630	30	1,030	1,480	5,77	
14	25,320	30	1,003	1,441	5,69	
15	25,150	30	1,007	1,447	5,75	

Bemerkung: Bei den Versuchen Nr. 1 bis 11 wurden die Probematerialien im Achatmörser zerrieben, in den Versuchen Nr. 12 bis 15 kam im Achatmörser nicht vorbehandeltes Material zur Anwendung.

In Tab. 2 werden die Ergebnisse bei Augit angegeben. Man erkennt daraus, daß schon eine Aufschlußdauer von 15 Minuten ausreicht, jedoch auch eine solche von 60 Minuten die Richtigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt. Um ganz sicher zu gehen, wird man im allgemeinen eine Dauer des Aufschlusses von 30 Minuten wählen. 5 bis 30 mg Einwaage stellen die optimale Menge dar, während kleinere Einwaagen zu niedrige Werte zur Folge haben. Vielleicht wäre diesem letzteren Umstand durch eine weitere Verkleinerung des apparativen Maßstabes abzuhelpen. Auch gröbere Probematerialien, die im Achatmörser nicht vorbehandelt wurden, ließen sich ebensogut wie die fein gepulverten Substanzen aufschließen. Ob dies ganz allgemein für jede Art von Silikatmineralien gültig ist, bedarf noch eingehender Versuche. Hervorzuheben ist, daß das beim Makroverfahren nach *Cooke* übliche Umrühren des Tiegelinhaltes während des Aufschlusses mittels eines dicken Platindrahtes im hier vorliegenden Falle sich als überflüssig erwies, wie auch die weiteren Versuche bestätigten.

Tabelle 3: Olivin.

Nr.	Einwaage in mg	Erhitzungs- dauer in Min.	Verbrauch an $\frac{1}{50}$ n-KMnO ₄ in ccm	FeO gefunden		Makroverfahren nach <i>Cooke</i> FeO in %
				in mg	in %	
1	22,060	30	2,284	3,282	14,88	
2	14,870	20	1,555	2,235	15,03	
3	12,885	30	1,365	1,962	15,23	
4	12,105	30	1,278	1,837	15,18	15,31
5	5,205	30	0,546	0,785	15,08	15,30
6	14,185	30	1,520	2,184	15,40	15,41
7	10,645	30	1,145	1,645	15,45	15,34 (Mittel)
8	5,410	30	0,580	0,834	15,42	
9	3,080	30	0,328	0,471	15,29	
10	2,935	30	0,314	0,451	15,37	
11	1,805	30	0,184	0,264	14,63	
12	1,585	30	0,160	0,230	14,51	

Bemerkung: Die Versuche Nr. 1 bis 5 wurden ohne Zusatz von Quarzpulver, die Versuche Nr. 6 bis 12 mit Zusatz von 10 bis 15 mg Quarzpulver ausgeführt.

Tab. 3 zeigt die an Olivin erhaltenen Ergebnisse. In diesem Fall setzt man nach der Vorschrift von *M. Dittrich*¹ den Probematerialien 10 bis 15 mg Quarzpulver zu, da sonst der Aufschluß wegen des Festklebens der Substanz nicht ganz vollständig verläuft,² was scheinbar

¹ *M. Dittrich*: Ber. Dtsch. chem. Ges. **44**, 990 (1911).

² Äußerst feines Pulvern der Probe ist nutzlos.

auf deren stark basischen Charakter zurückzuführen ist. Zu diesem Zweck zerklopft man Bergkristall in dem erwähnten Diamantmörser und siebt hierauf das Pulver zu wiederholten Malen durch das Platindrahtnetz; dann wird die gesiebte Substanz mit heißer konzentrierter Salzsäure von den allfälligen Verunreinigungen befreit, unter Abdekantieren der feinsten Partikelchen erst wiederholt mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und schließlich getrocknet. Je 10 bis 15 mg des so gereinigten Quarzpulvers reichen aus, um der erwähnten Schwierigkeit vorzubeugen. Was die Probenahme anbelangt, erhält man, ähnlich wie beim Falle des Augits, bei Einwaagen unter 3 mg zu niedrige Werte.

Schließlich wurden Hornblende, Olivinpyroxenandesit und Granit mikroanalysiert. Wie aus Tab. 4 zu entnehmen ist, zeigte jede einzelne Mikrobestimmung sehr befriedigende Übereinstimmung mit dem Makroverfahren nach *Cooke*.

Tabelle 4: Hornblende, Olivinpyroxenandesit und Granit.

Substanz	Mikroverfahren					Makroverfahren nach Cooke FeO in %
	Einwaage in mg	Erhitzungs- dauer in Minuten	Verbrauch an $\frac{1}{50}$ n- KMnO ₄ in ccm	Fe gefunden		
				in mg	in %	
Hornblende	26,010	30	0,339	0,487	1,87	1,84
	23,170	30	0,295	0,424	1,83	1,81
						1,83 (Mittel)
Olivinpyroxen- andesit	27,280	40 ¹	0,917	1,318	4,83	4,80
	14,160	30	0,477	0,685	4,84	4,81
	11,085	30	0,370	0,532	4,80	4,81 (Mittel)
Granit	30,570	40	0,546	0,785	2,56	2,55
	19,675	30	0,355	0,510	2,59	2,54
						2,55 (Mittel)

Die genannten Analysenreihen ergeben einen einwandfreien Beweis dafür, daß das beschriebene Verfahren sich praktisch bewährt hat.

Selbstverständlich unterliegt die vorliegende Mikromethode all denselben Fehlerquellen, die die Makromethode bei Probematerialien stören können, denen Sulfide, Vanadin oder organische Substanzen beigemengt sind.²

¹ Nach 30 Minuten blieben noch geringe Spuren der Substanz unzersetzt zurück.

² Vgl. W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell: Applied Inorganic Analysis. New York 1929. S. 775—780.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfach und schnell ausführbare mikroanalytische Bestimmung von zweiwertigem Eisen in Gesteinen und Silikatmineralen angegeben, bei der eine Einwaage von 5 bis 30 mg Probematerial (je nach dem zu erwartenden FeO-Gehalt) ausreicht, um richtige Resultate zu erzielen. Die Apparatur und die Analysenmethode sind eingehend beschrieben. Der Aufschluß der Probe erfolgt unter Erhitzen im Wasserdampfstrom mit Flußsäure und Schwefelsäure in einer Kohlendioxidatmosphäre. Darauf folgt eine Titration mit $1/50$ n-Permanganatlösung in Anwesenheit einer genügenden Menge Borsäure, ähnlich wie dies bei dem bekannten Makroverfahren nach *J. P. Cooke* der Fall ist. Die an Ferroammoniumsulfat sowie Silikatmineralen und Gesteinen durchgeführten Beleganalysen zeigen, daß das Prinzip des Makroverfahrens auch in die mikroanalytische Technik übertragen werden darf und die Methode in der hier geschilderten Ausführungsweise einwandfreie Ergebnisse liefert.

Summary.

A microanalytical determination of bivalent iron in rocks and silicate minerals is given which can be performed simply and quickly. Samples of from 3 to 30 mgs. of the material tested—depending on the FeO content expected—are sufficient for obtaining correct results. Both apparatus and method of analysis are described in detail. The sample is decomposed by being heated with hydrofluoric and sulphuric acid in a current of water vapours and in an atmosphere of carbon dioxide; subsequently, a titration is performed with $1/50$ n-permanganate solution in the presence of a sufficient quantity of boric acid. The titration is carried out in a way resembling to the wellknown macro procedure given by *J. P. Cooke*. It is shown by test analyses of ferrous ammonium sulphate, silicate minerals, and rocks, that the principle of the macro procedure may also be applied for the microanalytical technique. The method yields reliable results if the procedure here described is followed.

Résumé.

Les auteurs indiquent une méthode à la fois simple et prompte pour la détermination microanalytique du fer bivalent dans les roches et dans les minéraux silicates où une prise d'essai de 3 à 30 mg. (selon la teneur en FeO qu'on suppose) suffit pour obtenir de bons résultats. Les auteurs décrivent l'appareil et la méthode d'analyse dans tous les détails. On décompose la prise d'essai en la chauffant dans un courant de vapeur d'eau avec de l'acide hydrofluorique et de l'acide sulfurique en atmosphère de dioxyde de carbone et en la titrant ensuite avec une $1/50$ n-solution de permanganate en présence d'une quantité suffisante d'acide borique, méthode correspondante à la macro-méthode de *J. P. Cooke*. Les analyses documentaires du sulfate ferreux ammoniacal ainsi que plusieurs roches et minéraux silicates montrent qu'on reçoit des résultats irrécusables en basant la technique microanalytique sur le principe de la macrométhode.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg/Lahn.

Ein selektiver mikrochemischer Cadmiumnachweis.

Von

C. Mahr.

(Eingegangen am 2. Mai 1938.)

Die Aufgabe, das Cadmium in einer Substanz zu bestimmen, die außerdem große Mengen Zink oder andere Metalle der Schwefelammoniumgruppe enthält, ist in einfacher und genauer Weise durch Ausfällung des Cadmium-Thioharnstoff-Salzes der „Reinecke“-säure $\text{Cd}(\text{TH})_2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]_2$ ¹ zu lösen.² Die sehr geringe Lös-

lichkeit, das gute Kristallisationsvermögen und die charakteristische Kristallform dieser Verbindung erlauben nun auch einen sehr vorteilhaften Nachweis des Cadmiums.

Ausführung des Cadmiumnachweises:

Man dampft einen oder zwei Tropfen der zu prüfenden Lösung auf dem Objektträger zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit einem kleinen Tropfen 1 bis 2 n-Salzsäure wieder auf, versetzt mit einem großen Tropfen einer frisch bereiteten oder im Dunkeln aufbewahrten und filtrierten, etwa 1 bis 1½%igen

Reineckesalzlösung und mit einem Tropfen

einer 5%igen Thioharnstofflösung. Nach dem Vermischen erscheinen sofort oder nach kurzer Zeit die nebenstehend abgebildeten Stäbchen des blaß-roten Cadmium-Thioharnstoff-Reineckesalzes, die oft zu Kreuzen, Sternchen oder Büscheln vereinigt sind. Die Größe schwankt je nach der Kristallisationsdauer und der Salzsäurekonzentration zwischen 20 und 40 µ, bei sehr hoher Fremdsalzkonzentration treten oft auch kleinere Kristalle von etwa 10 µ Länge auf.

Beim Eindunsten eines Tropfens von 0,09 ccm einer 1:250000 verdünnten Cadmiumsulfatlösung (= 0,36 γ Cd), Aufnehmen des Rückstandes



Abb. 1. (Vergr. 150 fach.)

¹ TH = Thioharnstoff $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

² C. Mahr und Hertha Ohle: Ztschr. analyt. Chem. 109, 1 (1937).

mit 0,015 ccm n-HCl, 0,08 ccm $1\frac{1}{2}\%$ iger Reineckesalzlösung und 0,012 ccm 5%iger Thioharnstofflösung traten die ersten charakteristischen Kristalle nach $1\frac{1}{2}$ Minuten auf; nach 3 Minuten war schon eine große Anzahl wohlausgebildeter Kristalle entstanden, nach etwa 10 Minuten war die Kristallisation beendet. Mit ungefähr gleichen Mengenverhältnissen gelang dieser Nachweis stets sehr eindeutig. Die niedrigste Erfassungsgrenze und Grenzkonzentration liegt daher sicherlich noch tiefer. Da aber die Empfindlichkeit erheblich von der Größe des Reineckesalzüberschusses abhängt (wie nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist, setzt Verminderung der Reineckesalzkonzentration die Empfindlichkeit stark herab), so wurde darauf verzichtet, eine äußerste Grenze zu erreichen, die doch nur unter ganz bestimmten Verhältnissen reproduzierbar wäre.

Cadmiumnachweis in Gegenwart anderer Ionen:

Bei gleichartiger Durchführung der Probe konnte das Cadmium, meist in einer Konzentration von 1:50000 angewendet, ohne weiteres neben der 1000fachen Menge Kobalt, Nickel, Eisen (II), Chrom, Mangan, Magnesium, Barium, Calcium, Natrium, Chlorid, Phosphat und Acetat sowie neben der 250fachen Menge Aluminium nachgewiesen werden. Auch in einer 5%igen Kaliumjodidlösung war Cadmium noch in einer Verdünnung von 1:50000 gut auffindbar. Besonders eingehend untersucht wurde der praktisch wichtige *Cadmiumnachweis* neben Zink. Bis zu einem Cd:Zn-Verhältnis von $1:5 \cdot 10^4$, also bis zu 0,002% Cd im Zink, konnte Cadmium noch einwandfrei nachgewiesen werden. Bei den sehr hohen Zinksalzkonzentrationen sind die ausgeschiedenen Kristalle der Cadmiumverbindung allerdings oft sehr klein (5 bis 10μ), außerdem können sich nach längerem Stehen große, stark glänzende Blättchen des Zinksalzes ausscheiden, die aber die Eindeutigkeit des Cadmiumnachweises nicht beeinträchtigen. Die Zinksalzlösungen wurden aus einem spektralanalytisch geprüften Zinksulfat hergestellt, dessen Cadmiumgehalt mit Sicherheit unter $10^{-3}\%$ lag.

Durch die Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe wird der beschriebene Cadmiumnachweis gestört, weil auch mit Kupfer, Blei, Quecksilber, Wismut, Silber und Gold schwerlösliche Verbindungen abgeschieden werden.¹ Zum spezifischen Cadmiumnachweis, etwa im Gange einer Analyse, müssen daher alle diese Elemente ausgefällt werden. Nach vielen Versuchen (Reduktion mit Eisen oder Hyposulfit, Ausfällung von Chromaten, Jodiden oder Reineckaten u. v. a.) erwies sich folgende Arbeitsweise als zweckmäßig: Die auf Cadmium zu prüfende saure Lösung wird unter Umschwenken in ein entsprechendes Volumen einer heißen Mischung aus konz. Ammoniak, Hydroxylaminchlorhydrat und Natrium-

¹ C. Mahr: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **225**, 386 (1935); Ztschr. analyt. Chem. **104**, 241 (1936).

sulfit (von diesen beiden je etwa 3 bis 5%) eingegossen und kurz aufgekocht. Es scheiden sich die Metalle bzw. Hydroxyde ab, der Zusatz von Sulfit soll die möglichst quantitative Abscheidung des Bleis als Sulfit bewirken, da $\text{Pb}(\text{OH})_2$ durch seine merkliche Löslichkeit in starkem Ammoniak Störungen veranlaßt. Nach kurzem Stehen filtriert man ab. Eine kleine Probe des Filtrates, das noch ammoniakalisch sein muß, wird mit Salzsäure angesäuert und erhitzt. Bei Anwesenheit von Gold und Platin tritt manchmal an dieser Stelle noch eine Abscheidung von Edelmetall ein. Durch Zusatz eines Tropfens einer Reineckesalzlösung wird auf Kupfer geprüft (gelber Niederschlag von $\text{Cu}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$). Bei positivem Ausfall dieser Proben behandelt man das ganze Filtrat in gleicher Weise, d. h. man säuert mit Salzsäure an, versetzt mit einem Überschuß von Reineckesalzlösung, kocht kurz auf, läßt absitzen und filtriert. Bei Abwesenheit von Kupfer, Gold und Platin ist es nicht nötig, das ammoniakalische Filtrat anzusäuern. Nun dampft man 1 bis 2 Tropfen des sauren Filtrates des Kupferniederschlags bzw. des noch ammoniakalischen ersten Filtrates auf dem Objektträger zur Trockene, raucht einen allzugroßen Überschuß von Ammonsalzen teilweise ab, nimmt in der beschriebenen Weise mit n-Salzsäure, Reineckesalzlösung und Thioharnstoff auf und beobachtet die auftretenden Kristalle bei 100- bis 150facher Vergrößerung. Bei Gegenwart von Blei und Abwesenheit von Cadmium bleibt die Lösung gelegentlich nicht ganz blank, sondern es scheiden sich wolkige Zonen winzig kleiner (rund 1μ) Würfelchen eines Bleisalzes ab, die aber nicht mit dem Cadmiumsalz verwechselt werden können. Ist Cadmium anwesend, so bewirkt das Vorhandensein dieser Bleispuren unter Umständen eine Änderung des Aussehens der Cadmiumkristalle, die dann häufig gedrungener und in würfelförmlichen Formen von etwa 10 bis 20μ Kantenlänge ausfallen (siehe Abb. 1, untere Hälfte), aber auch in dieser Form und Größe sehr charakteristisch sind. Bei Durchführung von Probeanalysen gelang der Cadmiumnachweis neben mehrhundertfachem Überschuß folgender Metalle: Au, Pt, Hg, Cu, Bi, Pb, Mo, As, Sb, Sn. Thallium ist in der Schwefelwasserstoffgruppe nicht vorhanden. Liegt es sonst vor, so wird es gelegentlich der Kupferabscheidung durch das Reineckesalz mit ausgefällt. In diesem Falle läßt man vor dem Abfiltrieren des Niederschlages vollkommen abkühlen, um das in der Hitze leichter lösliche $\text{Ti}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$ möglichst vollkommen abzuscheiden. Als Anhaltspunkt für die Brauchbarkeit der Methode in speziellen Fällen seien einige Beispiele der durchgeführten Analysen gegeben:

Lösung 1 enthielt: 0,25 mg Cd, je 30 mg Ag, Hg, Pb, Bi (= etwa 0,2% Cd, Verdünnung des Cd in der Gesamtlösung: 1:20000). Cadmiumreaktion stark positiv.

Lösung 2 enthielt: 0,20 mg Cd, je 60 mg Bi und Hg (< 0,2% Cd). Cadmiumreaktion sehr stark positiv.

Lösung 3 enthielt: 0,25 mg Cd, je 30 mg Cu, Pb, Bi, Hg (= etwa 0,2% Cd). Cadmiumreaktion stark positiv.

Lösung 4 enthielt: 0,5 mg Cd, 90 mg As, je 45 mg Sb und Sn (< 0,3% Cd). Cadmiumreaktion stark positiv.

Lösung 5 enthielt: 0,25 mg Cd, 500 mg Bi (= 0,05% Cd). Cadmiumreaktion stark positiv.

Zusammenfassung.

Durch Kristallfällung als $\text{Cd}(\text{TH})_2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]_2$ gelingt es, 0,1% Cadmium neben den Metallen der Schwefelammoniumgruppe und den Erdalkalien ohne Trennung nachzuweisen, während mit Hilfe einer einfachen Trennung etwa 0,2% Cadmium neben beliebigen Metallen der Salzsäure- und Schwefelwasserstoffgruppe nachweisbar sind.

Summary.

By means of crystalline precipitation as $\text{Cd}(\text{TH})_2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]_2$,¹ 0,1% of cadmium can be detected, without previous separation, in the presence of the metals of the ammonium sulphide group and the alkaline earths. Moreover, about 0,2% of cadmium can be detected by aid of a simple separation, in the presence of whatsoever metals of the hydrochloric acid and hydrogen sulphide groups.

Résumé.

Par précipitation cristalline comme $\text{Cd}(\text{TH})_2[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]_2$ ² on peut déterminer 0,1% de cadmium à côté des métaux du groupe de sulfure d'ammonium et des terres alcalines sans séparation, tandis qu'à l'aide d'une simple séparation environ 0,2% de cadmium sont décelable à côté du groupe de l'acide chlorhydrique et du groupe d'hydrogène sulfuré.

¹ TH = thiourea.

² TH = la thiourée.

Aus dem Forschungslaboratorium der Chem.-Pharmazeut. Fabrik Dr. Egger,
Budapest.

Eine Apparatur zur Mikro-Wasserdampfdestillation.

Von

J. Erdős und B. László.

(Eingegangen am 4. Mai 1938.)

Die allgemeine Verbreitung der präparativen mikrochemischen Methoden wird durch die bekannten Vorteile dieser Arbeitsweise (geringer Zeitaufwand, Wirtschaftlichkeit usw.) gefördert. Als Beitrag hierzu wurde von uns eine Apparatur für die Wasserdampfdestillation geringer Substanzmengen aus dem Apparate von M. E. Pozzi-Escot¹ entwickelt.

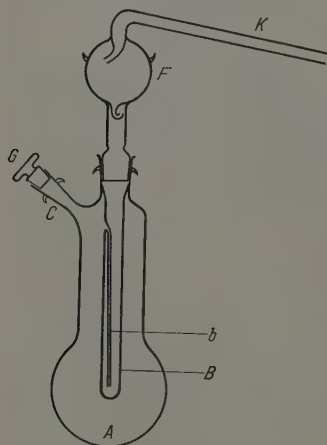


Abb. 1 ($\frac{4}{10}$ nat. GröÙe).

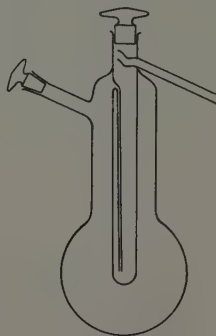


Abb. 2 ($\frac{4}{10}$ nat. GröÙe).

Das Gerät (Abb. 1) besteht aus zwei Teilen, die durch gut passenden Schliff verbunden und mit Gummiringen aneinander befestigt sind. Der Kolben A wird durch C mit Wasser soweit gefüllt, daß das untere Ende des Rohres B sich unter dem Niveau des Wassers befindet. Sodann werden

¹ M. E. Pozzi-Escot: Bull. Soc. chim. Paris [3], 31, 932 (1904).

einige Bimssteinstücke oder Platintetraeder hineingeworfen. Die abzu-destillierende Flüssigkeit bringt man durch den Kolbenhals mit einer Kapillarpipette, feste Stoffe hingegen mit einer Pinzette in den untersten Teil des Rohres *B*. Hierauf wird der eingeschliffene und mit zwei Tropfenfängern versehene Aufsatz *F* in den Kolbenhals eingesetzt und mit Gummiringen befestigt. Das Ableitungsrohr *K* verbindet man bei Destillation leichtflüchtiger Substanzen mit einem kleinen *Liebigschen* Kühler, andernfalls jedoch mit einem als Luftkühler wirkenden Glasrohr.

Das Wasser wird mit einem Mikrobrenner zu gleichmäßigem und langsamem Sieden gebracht, worauf man das Siedegefäß mit dem Stopfen *G* verschließt. Die Wasserdämpfe durchströmen das Rohr *b*, hierauf das Innere von *B* und destillieren mit dem flüchtigen Stoffe durch den Aufsatz ab.

Für die Destillation schwer flüchtiger Substanzen ist der in Abb. 2 dargestellte Apparat vorzuziehen.

Zusammenfassung.

Es werden zwei Ausführungsformen eines Apparates für die Wasserdampfdestillation kleiner Mengen von leicht, bzw. schwer flüchtigen Substanzen beschrieben. Der Apparat eignet sich für mikropräparative Zwecke.

Summary.

Two devices of an apparatus for the water vapour distillation of small quantities of substance are described. The one is adapted for readily volatilizable material, the other for substances which will be volatilized only with difficulty. The apparatus is useful for micropreparative purposes.

Résumé.

On décrit deux types de construction d'un appareil pour l'entraînement à la vapeur pour des substances ou facilement ou peu volatiles. L'appareil est apte à des buts micropréparatifs.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. A. Franke.

Mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran.

Von

Edith Kroupa.

(Eingegangen am 27. Mai 1938.)

Bei den im Gang befindlichen Untersuchungen über die exakte Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in schwach radioaktiven Mineralen zum Zwecke der geologischen Zeitmessung¹ ergab sich die Notwendigkeit, bei der Bestimmung des Urans dasselbe von Zink, Nickel und Vanadin zu trennen, welche, da sie der Größenordnung nach in manchen Fällen den Urangehalt erreichen, dessen Ermittlung in analytisch-chemischer Hinsicht beeinflussen. Bei den in unserem Institut ausgearbeiteten Methoden zur Analyse derartiger radioaktiver Minerale wird im allgemeinen von Einwaagen im Betrage von 1 bis 2 g ausgegangen, zum Unterschied gegenüber anderen Autoren, die meist weit größere Einwaagen benutzen. Infolgedessen muß die Trennung der das Uran bei seiner Bestimmung hartnäckig begleitenden Elemente Zink, Nickel und Vanadin sowie die darauffolgende Uranbestimmung selbst nach rein mikroanalytischen Methoden vorgenommen werden, da die erwähnten schwach radioaktiven Minerale in der Regel an diesen Elementen Gehalte aufweisen, die die Hundertstelprozente nicht überschreiten. Lediglich das Uran kann Beträge von Zehntelprozenten erreichen, wenn man von den stärker uranhaltigen Varietäten, wie z. B. Cyrtolit (einem Zirkon mit einigen Prozenten Urangehalt), absieht. Das Problem dieser Trennung erwies sich insbesondere bei Allaniten und Monaziten als dringlich. Die meisten Autoren pflegen Uran nach Ausführung der sogenannten „Ammoniak-Ammoncarbonat“- oder der „Ammonsulfid-Ammoncarbonat“-Trennung in der Restfraktion durch schließliche Fällung mit *Ammoniak* zu bestimmen, nachdem das Ammoncarbonat zerstört worden ist. Nach den in Wien im Laufe von mehr als zehn Jahren gewonnenen Erfahrungen ist dieses Verfahren unbedingt zu verlassen, da es unmöglich zu genauen Uranwerten führen kann. Dazu sind die genannten Trennungsmethoden in ihrer ge-

¹ E. Kroupa und F. Hecht: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **236**, 181 (1938).

wöhnlichen Ausführungsform zu unverlässlich, weil einerseits stets kleine Mengen von Aluminium,¹ oft auch der seltenen Erden, zusammen mit Uran ausfallen, während andererseits die Fällung des Urans mit Ammoniak niemals quantitativ verläuft. Es läßt sich nämlich eine geringe Aufnahme von Kohlensäure durch den Ammoniak nicht ganz ausschließen. Dies spielt natürlich bei Mineralen mit großem Urangehalt, wie z. B. Pechblenden, eine geringe Rolle, hingegen können diese Fehler bei Urangehalten von nur Hundertstel- oder Zehntelprozenten die Uranbestimmung wesentlich verfälschen, da sie keineswegs dem Urangehalt proportional sind. Übereinstimmende Ergebnisse bei solchen Uranbestimmungen bilden keinen schlüssigen Beweis für die Richtigkeit der Methode, da sie auf stets gleichmäßiger Ausführung der Analyse beruhen können.

Zur Beurteilung der Reinheit der geringen Uranniederschlagsmengen, wie sie bei den Analysen der schwach radioaktiven Minerale anfallen, eignet sich sehr gut das dunkelrote Uranyloxychinolat,² das im Falle der Verunreinigung mit Zink oder Nickel nicht rot, sondern gelblich, bzw. bei Anwesenheit von Vanadin schmutzig schwarzgrün erscheint. Man kann also die Reinheit des Uranniederschlags ziemlich weitgehend nach seiner Färbung beurteilen, immer den hier besprochenen Fall vorausgesetzt, daß das Uran und die verunreinigenden Elemente in größenordnungsmäßig vergleichbarer Menge vorliegen. Selbstverständlich ist noch nicht das letzte Wort gesprochen, ob gerade das bisher benutzte Uranyloxychinolat die endgültig beste Fällungsform darstellt. Es ist denkbar, daß andere organische Bestimmungsformen aufgefunden werden, die sich noch besser dazu eignen.

Die vorliegende Arbeit ist die erste von mehreren, die sich mit der Trennung der vier Elemente Uran, Zink, Nickel und Vanadin befassen. In einer früheren Untersuchung³ wurde schon eine Trennung des Urans vom Zink beschrieben, die in einer anderen Arbeit⁴ noch eingehender dargestellt wird. Bei der Abscheidung des Zinks aus mit Chloressigsäure und Natriumacetat gepufferter Lösung durch Schwefelwasserstoff verbleiben im Filtrat nicht nur Uran, sondern auch Nickel und Vanadin, welche nachträglich mit dem Uran zusammen als Oxychinolate ausfallen würden. Es erweist sich demnach als notwendig, auch Trennungsvorverfahren für Uran, Nickel und Vanadin auszuarbeiten, was im folgenden zunächst für Nickel und Uran beschrieben ist. Zum Zweck allgemeiner mikroanalytischer Anwendbarkeit findet auch die *Bestimmung des Nickels* Berücksichtigung.

¹ Bei Anwendung der „Ammoniak-Ammoncarbonat“-Trennung auch von Eisen.

² F. Hecht und W. Reich-Rohrwig: Monatsh. Chem. **53** und **54**, 596 (1929).

³ E. Kroupa und F. Hecht: a. a. O.

⁴ Mikrochim. Acta (im Druck).

Experimenteller Teil.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Nickels ist seit Jahren die Fällung und Wägung als Nickeldimethylglyoxim im Gebrauch, die von einer Reihe von Autoren teils als einfache Bestimmung, teils als Trennungsmethode (wie z. B. auch in Stahl) ausgearbeitet worden ist.¹

Ich versuchte vorerst, aus der Nitratlösung des Nickels und Urans das erstere durch Zugabe von alkoholischem Dimethylglyoximreagens, gefolgt von einem Zusatz von Ammoniak und frisch bereiteter Ammoncarbonatlösung, als Dimethylglyoximverbindung auszufällen, wobei das Uran in Lösung blieb. Das uranhaltige Filtrat wurde in einem bedeckten Platintiegel zur Zerstörung des Ammoncarbonats erhitzt, hierauf die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand verglüht und sodann in Salpetersäure und Wasser gelöst. Die Uranyl-nitratlösung wurde in einen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt und in diesem das Uran als Oxychinolat bestimmt. Es zeigte sich dabei, daß weder die Nickelwerte befriedigend ausfielen, noch auch die Uranbestimmung den Genauigkeitsforderungen entsprach, die man im allgemeinen an mikroanalytische Trennungs- und Bestimmungsverfahren stellen darf. Für den besonderen Zweck der Uranbestimmung in schwach radioaktiven Mineralen hingegen wäre das Verfahren brauchbar, denn bei Einwaagen von 1 bis 2 g Mineral dürften Fehler von einigen Tausendstelprozenten² Uran nicht die überhaupt zu erhoffende Genauigkeit beeinträchtigen. Da mir jedoch an der Ausarbeitung einer Trennungsmethode gelegen war, die sich möglichst auch für andere mikroanalytische Zwecke eignen sollte, bemühte ich mich, auf anderem Wege bessere Ergebnisse zu erzielen.

Es wurde nunmehr versucht, das Nickel in essigsaurer, ammonacetat-gepuffelter Lösung als Dimethylglyoximverbindung zu fällen und hierauf das Filtrat in einem normalen Platintiegel (von etwa 30 ccm Fassungsraum) zur Trockene zu verdampfen. Der Eindampfdruckstand wurde verglüht, in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft, um die Salpetersäure zu entfernen, und nunmehr der Rückstand in 1 Tropfen Eisessig und heißem Wasser aufgenommen. Die Flüssigkeit wurde unter Nachspülen mit heißem Wasser und Eisessig durch ein (nicht gewogenes) Platinfilterstäbchen in einen kleineren Platintiegel (siehe weiter unten) übergesaugt, der samt einem anderen Platinfilterstäbchen sowohl bei 120° als auch bei Glüh-temperatur (950 bis 1000°) zur Gewichtskonstanz gebracht worden war. Da das Eindampfen des alkoholischen Filtrates der Nickelfällung sehr vorsichtig unter anfänglichem Wasserzusatz zwecks Verdünnung erfolgen muß, um das Entweichen des Alkohols nicht stürmisch werden zu lassen, mußte für das erstmalige Eindampfen ein großer Platintiegel gewählt werden. Aus diesem Grunde war es nicht möglich, die Flüssigkeit von Anfang an in demjenigen

¹ Aus der umfangreichen Literatur seien nur folgende Arbeiten genannt: *R. Strebing*: Österr. Chemiker-Ztg. **21**, 73 (1918); *E. Gartner*: Monatsh. Chem. **41**, 489 (1920); *H. Häusler*: Ztschr. analyt. Chem. **64**, 370 (1924); *J. Pollak*: Mikrochemie **2**, 17 (1924); *R. Strebing* und *J. Pollak*: ebenda, 125; *A. Benedetti-Pichler* bei *F. Emich*: Lehrbuch der Mikrochemie. 2. Aufl. München 1926. S. 160; *E. Schwarz-Bergkamp*: Ztschr. analyt. Chem. **69**, 340 (1926); *J. Kasser*: Mikrochemie, *Emich*-Festschrift, 170 (1930); *R. Lukas* und *F. Grassner*: ebenda, 197; *F. Feigl* und *H. J. Kapulitzas*: Ztschr. analyt. Chem. **82**, 417 (1930).

² Auf die Mineraleinwaage bezogen.

Platintiegel einzudampfen, in dem später die Bestimmung erfolgte. Bei der Uranbestimmung in schwach radioaktiven Mineralen hat dieser Vorgang jedoch noch eine weitere praktische Bedeutung. Im Filtrat des Nickeldimethylglyoxims befinden sich meist noch kleinere Verunreinigungen von Fremdmetallen und Spuren von Kieselsäure. Diese werden beim Verflühen weitgehend unlöslich, sodaß sie beim Übersaugen der Flüssigkeit durch das erst erwähnte (nicht gewogene) Platinfilterstäbchen in den zweiten Platintiegel zurückgehalten werden.

Das Uran wurde in diesem Platintiegel als Oxychinolat gefällt, mittels des mitgewogenen Platinfilterstäbchens filtriert, das Gewicht des bei 120° getrockneten Niederschlages bestimmt und dieser hierauf zur Kontrolle zu U_3O_8 verglüht und abermals gewogen.¹ Dabei zeigte sich, was an unserem Institut auch schon von anderer Seite beobachtet worden ist, daß die Uranyloxychinolatbestimmung, wenn sie in einem Platintiegel mit Platinfilterstäbchen ausgeführt wird, gegenüber dem durch Verflühen des Oxychinolates erhaltenen U_3O_8 -Wert ein wenig zu hohe Ergebnisse liefert (um etwa 1 bis 2%). Dies ist vielleicht auf eine zu starke Erhitzung der Platintiegelwände auf dem Wasserbad zurückzuführen, was zur Folge haben kann, daß etwas Fällungsreagens an der Wandung eintrocknet und nicht mehr in Lösung zu bringen ist. Bei Fällung in Filterbechern tritt diese Erscheinung der zu hohen Werte nicht ein. Aus diesem Grunde verzichtete ich überhaupt auf die *Wägung* des Uranyloxychinolatkomplexes und zog es vor, den filtrierten Niederschlag nach Trocknung unmittelbar zu verglühen und das U_3O_8 auszuwägen. Der Grund, warum nicht Mikrofilterbecher für die Bestimmung als Uranyloxychinolat angewendet wurden, wird später besprochen.

Es ergab sich schließlich folgende zweckmäßige

Ausführungsvorschrift: Die Lösung der Nitrats von Nickel und Uran wird in einem Berliner Porzellantiegel „C 1“ mit außen glasierter Bodenfläche,² der vorher zusammen mit einem Porzellanfilterstäbchen bei 120° zur Gewichtskonstanz gebracht worden ist, zur Trockene verdampft, da dies die einfachste Entfernung der überschüssigen Säure darstellt. Der Rückstand wird mit 1 Tropfen Salpetersäure (1:1) und hierauf (je nach der Menge des vorhandenen Nickels) mit 5 bis 10 ccm Wasser aufgenommen. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wird mit einer Kapillarpipette tropfenweise die im Vergleich zur vorhandenen Nickelmenge sechsfache Menge Dimethylglyoxim in Form einer 1%igen alkoholischen Lösung zugefügt. Dabei schwenkt man den Tiegel in der üblichen Weise mit kreisender Bewegung vorsichtig um. 1 ccm der Reagenslösung reicht demnach zur Fällung von 1,6 bis 1,7 mg Nickel aus. Bei Mengen von weniger als 0,5 mg Nickel verwendet man einen etwas größeren Reagensüberschuß, ungefähr der sieben- bis achtfachen Gewichtsmenge an Dimethylglyoxim entsprechend. Man fügt hierauf noch 0,5 bis

¹ Das Uranyloxychinolat weist bei unmittelbarem Verflühen *ohne* Oxalsäurezusatz, wie bei verschiedenen Gelegenheiten nachgewiesen werden konnte, keinen Gewichtsverlust infolge Flüchtigkeit des Komplexes aus.

² Auf Bestellung bei der Berliner Porzellanmanufaktur erhältlich; auch durch die Fa. P. Haack, Wien IX, lieferbar.

1 ccm einer 50%igen Ammonacetatlösung, die mit Ammoniak annähernd neutralisiert worden ist, hinzu und filtriert den Niederschlag sofort mit Hilfe des vorher mitgewogenen Porzellanfilterstäbchens. Er wird noch dreimal mit je 0,5 ccm heißem Wasser und sodann dreimal mit je 0,5 ccm warmem, 25%igem Alkohol gewaschen. Nach Vortrocknung auf dem Wasserbad und dem üblichen Abwischen der äußeren Tiegelflächen sowie des oberen Schaftendes des Filterstäbchens wird bei 120° im Trockenschrank oder einer anderen geeigneten Trockenapparatur zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das uranhaltige Filtrat wird, wie oben beschrieben worden ist, in einem normalen Platintiegel aufgefangen, auf dem Wasserbad vorsichtig zur Trockene verdampft und der Rückstand verglüht, was keinerlei Schwierigkeiten bereitet. Den Glührückstand löst man in 0,5 ccm Salpetersäure (1 : 1), verdampft die Lösung zur Trockene und löst den nunmehrigen Rückstand in 1 Tropfen Eisessig und 0,5 ccm heißem Wasser. Die Flüssigkeit wird unter mehrmaligem Nachspülen mit je 0,5 ccm heißem Wasser, wobei einmal auch 1 Tropfen Eisessig zugesetzt wird, in einen Platintiegel¹ übergesaugt, der bei 950 bis 1000° zusammen mit einem Platinfilterstäbchen zur Gewichtskonstanz gebracht worden ist. Nach Zugabe von 2 Tropfen Ammoniak (1 : 1) und 0,5 ccm der erwähnten 50%igen Ammonacetatlösung erwärmt man etwa 5 Minuten lang auf dem Wasserbad und setzt nun tropfenweise unter kreisender Bewegung des Tiegels das Dreifache der theoretisch erforderlichen Menge Oxinreagens² zu, worauf der Essigsäureüberschuß noch durch Zufügen von 2 bis 4 Tropfen Ammoniak (1 : 1) abgestumpft wird. Man erwärmt die Fällung weitere 10 Minuten auf ganz schwach siedendem Wasserbad, läßt $\frac{1}{2}$ Stunde abkühlen und filtriert sodann mit Hilfe des vorher mitgewogenen Platinfilterstäbchens, wäscht vier- bis fünfmal mit je 0,5 bis 1 ccm heißem Wasser, trocknet kurz auf dem Wasserbad, hierauf im Trockenschrank, wischt die Tiegelaußenwände feucht und trocken ab, und verglüht nun langsam im elektrischen Ofen durch allmähliches Steigern der Temperatur. Der Glührückstand ist U_3O_8 .

Aus den in der Tabelle enthaltenen Analysenzahlen, bei denen das Verhältnis Ni : U von 1 : 9 bis 10 : 1 variiert erscheint, ist festzustellen, daß bei den größeren Nickelmengen, etwa von 2,5 mg Nickel an, sich die Werte mit steigender Nickelmenge in immer höherem Ausmaße zu tief ergeben. Der Fehler erreicht den Betrag von -1%. Da diese der Bestimmung entgangenen Nickelmengen zusammen mit dem Uran als Oxychinolat ausfallen, jedoch beim Verglühen wenigstens teilweise flüchtig sind, äußert sich dies in einem positiven Fehler der Uranwerte

¹ 20 ccm Fassungsraum, 10 bis 11 g Gewicht, hohe Form.

² Die Oxinlösung enthält 4% 8-Oxychinolin und 8 Volumprozent Essigsäure.

(bei den letzten vier Analysen), der dem Minusfehler der Nickelbestimmung meist nicht völlig gleichkommt. Der Plusfehler des Uranwerts würde bei einer Wägung des Oxychinolatniederschlages größer ausfallen als bei der Wägung der Oxyde, weil das Nickeloxychinolat weniger Metall enthält als das Uranyloxychinolat und daher mehr Uran vor-täuschen würde, als die der Fällung entgangene und beim Glühen zurückgebliebene Nickelmenge beträgt. Aus diesem Grunde wurde die Methode der Oxydwägung in Platingeräten statt der Uranyloxychinolatbestimmung in Jenaer Mikrofilterbechern gewählt. Da die Methode sich also nur für Nickelmengen unterhalb von 2 bis 2,5 mg eignet, muß im Falle der Anwesenheit von mehr Nickel die der Bestimmung entgangene Menge im Filtrat des Nickeldimethylglyoxims nach Verglühen des Eindampfrückstands und Wiederauflösen desselben neuerlich ausgefällt werden. Wegen der erwähnten Flüchtigkeit des Nickeldimethylglyoxims beim Verglühen ist jedoch in diesem Fall nur mehr die nachfolgende Uranbestimmung genau. Wird die Trennung lediglich bei der Analyse schwach radioaktiver Minerale angewendet, so ist eine solche Wiederholung überflüssig, weil die dort vorkommenden Nickelmengen niemals so groß sind.

Tabelle.

Nr.	Angewendet Ni	Auswaage Ni(C ₈ H ₁₄ N ₄ O ₄)	Daraus be- rechnet ¹ Ni	Angewendet U	Auswaage U ₃ O ₈	Daraus be- rechnet U
	Milligramm					
1	0,510	2,522	0,512	4,564	5,403	4,582
2	0,510	2,536	0,515	3,814	4,491	3,808
3	0,510	2,499	0,508	2,282	2,681	2,274
4	1,275	6,240	1,268	1,528	1,779	1,509
5	2,550	12,486	2,536	1,528	1,802	1,528
6	2,550	12,482	2,536	0,777	0,890	0,755
7	3,825	18,598	3,778	1,528	1,797	1,524
8	3,825	18,665	3,792	1,528	1,829	1,551
9	5,100	24,883	5,054	1,528	1,868	1,584
10	5,100	24,911	5,060	0,777	0,942	0,799
11	7,650	37,286	7,574	0,777	0,936	0,794

Mit der eben erläuterten Einschränkung ist die Methode als allgemein brauchbar zu bezeichnen. Die Trennung der vier Elemente Vanadin, Zink, Nickel und Uran wird voraussichtlich in der Weise auszuführen sein, daß Vanadin mit Cupferron entfernt, nach Zerstören des Cupferrons das Zink in mit Chloressigsäure und Natriumacetat gepufferter Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Nickel in der oben beschriebenen Weise vom Uran getrennt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Gewährung eines Stipendiums zu bestem Dank verpflichtet.

¹ Unter Zugrundelegung der internationalen Atomgewichte für 1938.

Zusammenfassung.

Im Zusammenhang mit der Bestimmung des Gehalts schwach radioaktiver Minerale an Blei, Thorium und Uran, deren Ermittlung zur geologischen Zeitmessung nach der sogenannten „Bleimethode“ erforderlich ist, hat sich die Notwendigkeit ergeben, eine Trennung des Urans und Nickels auszuarbeiten. Beide Elemente kommen in den genannten Mineralen im Betrag von meist nur einigen Hundertstelprozenten vor.

Die Trennung wird in der Weise ausgeführt, daß das Nickel in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Ammonacetat als Dimethylglyoximverbindung ausgefällt und, falls dies von Interesse ist, gewogen wird. Das uranhaltige Filtrat wird in einem Platintiegel eingedampft und der Rückstand verglüht. Nach Auflösen des Glührückstands wird das Uran in einem anderen Platintiegel als Uranyloxychinolat gefällt, mit Hilfe eines Platinfilterstäbchens, das vorher zusammen mit diesem Platintiegel gewogen worden ist, filtriert, hierauf zu U_3O_8 verglüht und als solches gewogen.

Summary.

The determination of the lead, thorium, and uranium content of weakly radioactive minerals, on which is based the geologic time measurement following the so-called „lead method“, prompted the necessity of elaborating a separation of uranium and nickel. Both elements are mostly present in the mentioned minerals at an amount of a few hundredths per cent. only.

The separation is carried out by precipitating nickel as its dimethylglyoxime compound in acetic acid solution in the presence of ammonium acetate. This precipitate may be weighed if so desired. The filtrate containing uranium is evaporated in a platinum crucible and the residue ignited. The ignition residue having been dissolved, in another platinum crucible uranium is precipitated as uranyl hydroxyquinolate and by means of a platinum filter stick which had been previously weighed together with this latter platinum crucible, filtered, then ignited to U_3O_8 , and weighed.

Résumé.

Il était nécessaire de perfectionner une méthode pour la séparation de l'urane et du nickel, en rapport du dosage des minéraux peu radioactifs du plomb, thorium et urane, la détermination desquelles est nécessaire pour la mesure géologique du temps. (La quantité du plomb, formée par la destruction radioactive du thorium et de l'urane donne l'âge du minéral, supposé la connaissance de la constante de temps.) Ces deux éléments, le nickel et l'urane, se trouvent dans les minéraux cités ci-dessus presque toujours seulement dans quelques centièmes de pourcents.

La séparation se fait de cette manière qu'on précipite le nickel en solution acéteuse, acetate d'ammonium présent, comme diméthylglyoxim-nickel et si l'on veut, pèse. Le filtrat, contenant l'urane, est concentré par vaporisation dans un creuset en platine et le résidu est chauffé. Après dissolution du résidu du chauffage, l'urane est précipité comme oxychinolate d'uranyle dans un autre creuset en platine et filtré à l'aide d'une baguette de filtre en platine, pesée auparavant dans ce creuset en platine, puis chauffé à U_3O_8 , qu'on pèse.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien. Vorstand:
Prof. Dr. A. Franke.

Mikrogravimetrische Kobaltbestimmung mit α -Nitroso- β -naphthol.

Von

F. Hecht und F. Korkisch.

(Eingegangen am 1. Juni 1938).

Von C. Mayr und F. Feigl¹ ist gezeigt worden, daß man bei der Fällung des Kobalts mit α -Nitroso- β -naphthol nach M. Ilinski und G. v. Knorre² zur formelreinen Verbindung des dreiwertigen Kobalts gelangen kann, wenn vor der Fällung das Kobalt(II)-salz in geeigneter Weise zu Kobalt(III)-salz oxydiert wird. Auf diese Weise läßt sich verhindern, daß ein Teil des Kobalt(II)-salzes durch das Fällungsreagens oxydiert, dieses selbst aber reduziert wird und in der weiteren Folge diese Reduktionsprodukte des α -Nitroso- β -naphthols teils unverändert, teils als Kobaltverbindungen in schwankender Menge mit ausfallen. Mayr und Feigl konnten feststellen, daß die Fällung zweckmäßig aus einer Lösung des komplexen Kobalt(III)-acetats ausgeführt wird, wobei sich das formelreine Innerkomplexsalz $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3\text{Co} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bildet, das bei 130° getrocknet wird und einen Gehalt von 9,64% metallischen Kobalts besitzt: Umrechnungsfaktor f : 0,09639; $\log f$: 0,98405—2.³ Es gelang weiter, einige einfache Trennungen von Nickel, Zink oder Aluminium mit Hilfe dieser Fällung zu bewerkstelligen.

Der Gedanke lag nahe, dieses Verfahren zu einer mikroanalytischen Methode der Kobaltbestimmung umzugestalten. Unsere diesbezüglichen Versuche führten zu dem Ergebnis, daß es möglich ist, auf diesem Wege zu einer befriedigenden Mikrobestimmung des Kobalts aus seinen reinen Lösungen zu gelangen. Wichtig ist in allen Fällen die Einschränkung der Konzentration an freier Essigsäure innerhalb bestimmter Grenzen.

¹ C. Mayr und F. Feigl: Ztschr. analyt. Chem. **90**, 15 (1932).

² M. Ilinski und G. v. Knorre: Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 699 (1885).

³ Berechnet auf Grund der internationalen Atomgewichte für 1938.

Mikrobestimmung des Kobalts aus der Lösung des Chlorids.

Auf Grund verschiedener Versuche gelangten wir zu folgender allgemeiner

Fällungsvorschrift: Die Kobaltchloridlösung wird in einem samt Porzellanfilterstäbchen gewogenen Berliner Porzellantiegel¹ zur Trockene eingedampft und der Rückstand in einigen Tropfen Wasser aufgenommen. Man fügt sodann 2 Tropfen (0,05 ccm) Perhydrol und weiterhin 1 Tropfen n-Natronlauge zu, bedeckt sofort mit einem Uhrglas, bis die heftige Reaktion (Sauerstoffentwicklung) vorüber ist, und versetzt hierauf mit einer bestimmten Menge Eisessig, die sich annähernd nach der Menge des vorhandenen Kobalts richtet. Für 0,1 bis 0,5 mg Kobalt sind 1,5 ccm Eisessig, für Kobaltmengen zwischen 0,5 und 3 mg 3 ccm Eisessig zuzugeben. Größere Mengen lassen sich in den Porzellantiegeln bis 25 ccm Inhalt nicht mehr gut fällen. Das entstandene $\text{Co}(\text{OH})_3$ löst sich im Eisessig, bei den größeren Mengen ist gelindes Erwärmen bis zu einigen Minuten erforderlich. Nun verdünnt man mit heißem Wasser: bei 0,1 bis 0,5 mg Kobalt sind 2 bis 2,5 ccm Wasser, bei 0,5 bis 3 mg Kobalt jedoch 4 bis 5 ccm

Tabelle.

mg Co angewendet	mg Auswaage $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}(\text{NO})]_3\text{Co} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	mg Co gefunden
0,154	1,613	0,155
0,257	2,675	0,258
0,592	6,103	0,588
0,592	6,151	0,593
0,986	10,279	0,991
1,972	20,433	1,970
2,958	30,730	2,962

Wasser anzuwenden. Nach dem Abspülen des Uhrglases mit heißem Wasser fällt man mit einer 2%igen Lösung von α -Nitroso- β -naphthol in 70%iger Essigsäure,² indem man den Porzellantiegel während des Reagenszusatzes zu wiederholten Malen mäßig umschüttelt. Für jedes Milligramm Kobalt ist 1 ccm Reagens zuzusetzen. Hierauf stellt man den Porzellantiegel in die passende Bohrung eines mit einem Thermometer versehenen Aluminiumblocks³ und erhitzt auf 125 bis 130°, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit in gelindes Sieden kommt. Man beläßt den mit einem Uhrglas bedeckten Tiegel 5 bis 7 Minuten lang bei dieser Temperatur und läßt die Fällung sodann abkühlen. Der Niederschlag ballt sich gut zusammen, die Flüssigkeit erscheint klar. Man filtriert nun den Niederschlag mit Hilfe des früher mitgewogenen Porzellanfilterstäbchens, wäscht dreimal mit je 0,5 ccm Essigsäure und hierauf

¹ Mit außen glasierter Bodenfläche.

² 0,2 g Reagens werden in der Kälte unter Umrühren in 7 ccm Eisessig gelöst, worauf noch 3 ccm heißes Wasser zugesetzt und die Lösung filtriert wird. Das Reagens soll im Dunkeln aufbewahrt und mindestens nach 5 Tagen frisch bereitet werden.

³ Erhältlich bei P. Haack, Wien IX.

noch viermal mit der gleichen Menge heißen Wassers. Tiegel und Filterstäbchen werden in der üblichen Art feucht und trocken abgewischt.¹ Die Trocknung erfolgt bei 130° und nimmt bei den größeren Mengen einige Stunden in Anspruch. Die Wägung wird in bekannter Weise auf der Mikrowaage gegen ein gleichartiges Gegengewicht (Porzellantiegel + -filterstäbchen) vorgenommen.

Zur Reinigung der Fällungsgeräte, insbesondere des Filterstäbchens, ist heiße Chromschwefelsäure geeignet.

Beleganalysen.

Diese wurden mit einer Kobaltchloridlösung ausgeführt, die ursprünglich einen Gehalt von 986 mg Co in 100 ccm aufwies (Elektrolyse) und exakt auf das 50fache verdünnt wurde, so daß sie nunmehr 0,197₂ mg Co im Kubikzentimeter enthielt. Die Ergebnisse zeigt die umstehende Tabelle.

Versuche zur Trennung des Kobalts von Nickel, bzw. Zink oder Aluminium.

Wie in der Makroanalyse wurde auch bei den mikroanalytischen Versuchen die Essigsäurekonzentration gegenüber der einfachen Bestimmung erhöht. Nichtsdestoweniger fielen die Kobaltwerte in der Regel um einige Prozente (bis zu 5%) zu hoch aus. Es gelang uns nicht, Bedingungen zu ermitteln, unter denen innerhalb von 1% reproduzierbare Kobaltwerte erhalten werden konnten. Wir sind infolgedessen der Ansicht, daß sich wohl die einfache Kobaltbestimmung, nicht aber die Trennungsmethode von Nickel, Zink oder Aluminium für Kobaltmengen von etwa 0,5 bis 1 mg in unsere gewohnte mikroanalytische Technik übertragen läßt. Lediglich in der Gesteinsanalyse, wenn es sich um die mikroanalytische Endbestimmung der geringen, in Silikatgesteinen vorkommenden Nickel- und Kobaltgehalte handelt,² mag die Trennung mit α -Nitroso- β -naphthol einige praktische Bedeutung gewinnen, da bei einem Gesamtgehalt von nur wenigen Hundertstelprozenten Kobalt ein Fehler bis zu 5% des Kobaltwertes nicht von wesentlicher Bedeutung ist. Selbstverständlich muß man in diesem Falle von Einwaagen von etwa 2 g ausgehen.

Die Trennung wird derart ausgeführt, daß nach Isolierung des Kobalts und Nickels³ ein aliquoter Teil der Lösung der Chloride in einem samt Filterstäbchen gewogenen Porzellantiegel eingedampft, der Rückstand in einigen Tropfen Wasser aufgenommen und mit 2 Tropfen Perhydrol versetzt wird. Nach Zugabe von 1 Tropfen n-Natronlauge und Aufhören der Sauerstoffentwicklung fügt man 4 ccm Eisessig zu, um den entstandenen Niederschlag zu lösen, und erwärmt, falls nötig, gelinde.

¹ Das Filterstäbchen wird natürlich nur an dem von anhaftendem Niederschlag freien oberen Schaftende abgewischt.

² Vgl. F. Hecht: Ztschr. analyt. Chem. **110**, 385 (1937).

³ Vgl. dazu H. F. Harwood und L. S. Theobald: Analyst **58**, 673 (1933).

Hierauf verdünnt man mit 4 ccm heißen Wassers,¹ fällt mit 0,5 ccm Fällungsreagens und fährt im übrigen, wie bei der einfachen Bestimmung angegeben, fort. Von wesentlicher Bedeutung ist es, darauf zu achten, daß das Reagens nicht zersetzt ist, d. h. keinen Bodensatz aufweist.

Wir beabsichtigen, auch das später von *C. Mayr*² mit bestem Erfolg verwendete Reagens α -Nitro- β -naphthol für die mikroanalytische Bestimmung des Kobalts und seine Trennung von anderen Elementen der Schwefelammongruppe heranzuziehen.

Zusammenfassung.

Es gelang, nach dem Vorbild der mikroanalytischen Bestimmungsmethode nach *C. Mayr* und *F. Feigl* ein entsprechendes Mikroverfahren für die Kobaltbestimmung mit α -Nitroso- β -naphthol auszuarbeiten, bei der das formelreine Innerkomplexsalz des dreiwertigen Kobalts zur Grundlage dient. Versuche, auch eine Trennung von Nickel, Zink oder Aluminium zu bewirken, wie sie im Makroverfahren durchführbar sind, führten nicht zu Ergebnissen von der wünschenswerten Genauigkeit, doch dürfte die erreichbare Annäherung an den richtigen Wert für die Kobalt-Nickeltrennung bei normalen Gesteinsanalysen ausreichen.

Summary.

C. Mayr's and *F. Feigl's* microanalytical method of determination has been taken as a model for elaborating a corresponding micro procedure for the determination of cobalt by means of α -nitroso- β -naphthol. This method is based on the inner complex salt of trivalent cobalt, of theoretical composition. It has been tried to effect a separation of nickel, zinc or aluminium, such as can be performed in the macro procedure. Although those experiments did not yield results of desirable accuracy it may be supposed that the approximation towards the correct value, which can be attained with the separation of cobalt and nickel, will be sufficient for normal rock analyses.

Résumé.

On a réussi, de perfectionner d'après le modèle du microdosage de *C. Mayr* et *F. Feigl* une méthode correspondante micro-analytique pour le dosage du cobalt avec α -nitroso- β -naphthole, chez laquelle la combinaison complexe interne de la formule exacte du cobalt trivalent forme la base. Des essais de réaliser aussi la séparation de nickel, zink ou aluminium, comme on la fait en macro, ne donnaient pas des résultats d'une exactitude désirable, mais l'approximation à la valeur juste, qu'on peut atteindre, pour la séparation de cobalt-nickel, semble être suffisante pour l'analyse des minéraux.

¹ Wir versuchten auch, beispielsweise bei Gegenwart von 0,4 mg Kobalt 6,5 ccm Eisessig, 7 ccm Wasser und 0,5 ccm Reagens anzuwenden, so daß bei großer Verdünnung die Essigsäurekonzentration nichtsdestoweniger rund 50% betrug. Trotzdem fiel das Resultat zu hoch aus.

² *C. Mayr*: Ztschr. analyt. Chem. 98, 402 (1934).

Sammelreferat.

Aus dem vereinigten I. und II. physikalischen Institut der Universität Wien.
Vorstand: Prof. Dr. *E. v. Schweidler*.

Über das Verhalten extrem dünner Metallschichten bei verschiedenen Bedingungen.

Von

M. Kindinger und K. Koller.

(Eingegangen am 31. Mai 1938.)

In den letzten Jahren waren dünne Schichten vielfach Gegenstand eingehender Untersuchungen. Es zeigte sich nämlich, daß die dünnsten Metallschichten in ihrem Verhalten sehr stark von dem des massiven Metalles abwichen, sodaß es nicht möglich war, aus den Eigenschaften makroskopischer Mengen auf die dünner Schichten von nur wenigen Atomdurchmessern zu schließen. Insbesondere erwies sich, daß die optischen Konstanten und die elektrische Leitfähigkeit stark von der Dicke der Schichte abhängen, und zwar sind die Abweichungen um so größer, je geringer die Dicke wird. Außer diesen optischen und elektrischen Messungen wurden Untersuchungen über die Struktur derartiger dünnster Folien angestellt, die ebenfalls Abweichungen gegenüber dem massiven Metall ergaben. Die vorliegende Arbeit berichtet über unsere derzeitigen Kenntnisse auf diesem Gebiet.

1. Die optischen Konstanten.

Die meisten Arbeiten über dünne Schichten untersuchen das Verhalten der optischen Konstanten. Die Messung der optischen Konstanten dünner Schichten stößt auf große Schwierigkeiten, doch soll hier auf den methodischen und experimentellen Teil nicht näher eingegangen werden; wegen der genaueren Einzelheiten sei auf die Fachliteratur hingewiesen.¹

Nach der Theorie würde die Lichtdurchlässigkeit bei der Annahme der Unveränderlichkeit der optischen Konstanten einen exponentiellen Gang

¹ Eine ausführliche, nach Teilgebieten geordnete Literaturzusammenstellung findet sich am Schlusse dieser Arbeit.

mit der Dicke zeigen; wegen der Abhängigkeit des Brechungsquotienten und des Extinktionskoeffizienten von der Dicke der Schichten wird die Kurve aber stark verändert, so daß unter Umständen sogar Maxima und Minima auftreten, d. h. es tritt der jeder logischen Erwartung widersprechende Fall ein, daß die Lichtdurchlässigkeit mit wachsender Dicke zunimmt. Mit Interferenzerscheinungen hat dieser Effekt nichts zu tun,

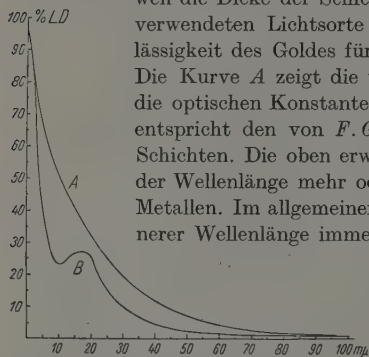


Abb. 1. Lichtdurchlässigkeit des Goldes für $\lambda = 700 \text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Dicke.

weil die Dicke der Schichten klein gegen die Wellenlänge der verwendeten Lichtsorte ist. In Abb. 1 ist die Lichtdurchlässigkeit des Goldes für die Wellenlänge $700 \text{ m}\mu$ dargestellt. Die Kurve A zeigt die theoretische Lichtdurchlässigkeit für die optischen Konstanten des massiven Goldes, die Kurve B entspricht den von F. Goos¹ gemessenen Werten für dünne Schichten. Die oben erwähnte Erscheinung zeigt sich je nach der Wellenlänge mehr oder weniger ausgeprägt bei fast allen Metallen. Im allgemeinen werden die Abweichungen bei kleinerer Wellenlänge immer geringer, im Ultraviolett sind die Schichten vollständig normal. Entsprechend der Anomalie der Lichtdurchlässigkeit sind die optischen Konstanten daher mit der Schichtdicke veränderlich. In Abb. 2 sind n und k des Goldes in Abhängigkeit von der Dicke für die Wellenlänge

$700 \text{ m}\mu$ dargestellt. Der Gang ist charakteristisch: Der Brechungsquotient sinkt mit zunehmender Dicke rasch ab, während der Extinktionskoeffizient rasch ansteigt, um nach Erreichung eines Maximums auf einen konstanten

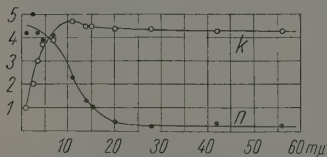


Abb. 2. Brechungsquotient n und Extinktionskoeffizient k für $\lambda = 700 \text{ m}\mu$ in Abhängigkeit von der Dicke.

Wert abzusinken. Mit abnehmender Wellenlänge verschieben sich die beiden Kurven nach links, bis im Ultravioletten nur mehr der konstante, rechte Teil der Kurve übrig bleibt. Natürlich sind die Absolutbeträge bei verschiedenen Wellenlängen verschieden; die Verschiebung der Kurven bei abnehmender Wellenlänge ist nur qualitativ, nicht quantitativ zu verstehen. Das Maximum der

Lichtdurchlässigkeit tritt nur bei einem bestimmten Wellenlängengebiet auf, bei größeren und kleineren Wellenlängen wird es zu einem Buckel verwaschen, um bei sehr kleinen und großen Wellenlängen zu verschwinden.

¹ F. Goos: Ztschr. Physik 100, 95 (1936); 106, 606 (1937).

2. Die elektrische Leitfähigkeit.

Dünne Metallschichten haben eine spezifische Leitfähigkeit, die größenordnungsmäßig von der des massiven Metalles abweicht. Auch hier ist eine Abhängigkeit von der Dicke zu bemerken; die Leitfähigkeit nimmt mit abnehmender Dicke stark ab. *E. Perucca*¹ hat bei seinen Leitfähigkeitsmessungen gefunden, daß ganz dünne Schichten den Strom nicht leiten. Beim Anwachsen der Dicke bleibt die Leitfähigkeit zuerst unverändert Null und wächst dann mit dickeren Schichten rasch an. Erst bei sehr großen Dicken geht die Leitfähigkeit asymptotisch in die des massiven Metalles über. Die Ergebnisse der verschiedenen Autoren zeigen sehr wenig Übereinstimmung untereinander. Auf die einzelnen Arbeiten soll hier nicht näher eingegangen werden.² Sicher festgestellt ist jedoch eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Dicke derart, daß die Leitfähigkeit mit abnehmender Schichtdicke stark abnimmt.

Im Zusammenhang mit der Messung der Leitfähigkeit wurde auch ihr Temperaturkoeffizient untersucht. Es zeigte sich, daß der Temperaturkoeffizient bei den dünnsten Schichten positiv ist und mit abnehmender Leitfähigkeit stark anwächst. Leider liegen auf diesem Gebiete noch sehr wenig Arbeiten vor.

3. Alterung.

Eine besonders charakteristische Eigenschaft der dünnen Schichten ist die Tatsache, daß die optischen und elektrischen Größen sich mit der Zeit ändern. Man bezeichnet diese Erscheinung als Alterung. Die „optischen Konstanten“ einer dünnen Schichte bleiben nach der Herstellung nicht konstant, sondern ändern sich derart, daß z. B. die Lichtdurchlässigkeit, die am besten zu beobachten ist, im Verlaufe von einigen Tagen merklich abnimmt. Während die Alterung im Ultraroten sehr große Lichtdurchlässigkeitsänderungen hervorruft — bis zu 50% des ursprünglichen Betrages der Durchlässigkeit — wird die Änderung der Lichtdurchlässigkeit bei abnehmender Wellenlänge immer geringer; im Ultravioletten konnte sie bisher überhaupt nicht festgestellt werden. Die Alterung zeigt auch einen Gang mit der Dicke der Schichte, und zwar derart, daß die Änderung der Durchlässigkeit mit abnehmender Dicke wächst; bei sehr dicken Schichten ist keine Alterung zu bemerken.

Ähnlich verhält sich die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zeit. Die Alterung erfolgt auch hier im Laufe einiger Tage; die Leitfähigkeit steigt um ungefähr eine Zehnerpotenz an und bleibt dann konstant. Ebenso wie bei der Lichtdurchlässigkeit ist auch die Änderung

¹ *E. Perucca*: Ann. Physik **4**, 252 (1930); Ztschr. Physik **91**, 660 (1934); Atti R. Accad. Scienze Torino **69**, 166 (1934).

² Vgl. das Literaturverzeichnis am Ende der vorliegenden Arbeit.

der Leitfähigkeit von der Dicke abhängig; sie ist bei dünnen Schichten größer und verschwindet bei den dicksten Schichten.

Es wurden auch Untersuchungen über die Alterung solcher Schichten angestellt, die im Vakuum aufbewahrt wurden, um den Einfluß einer Gasaufnahme aus der Luft und chemische Reaktionen zu verhindern. Auch in diesem Falle zeigten die Schichten Alterungserscheinungen, doch war die Geschwindigkeit, mit der die Alterung vor sich ging, gegenüber den in Luft aufbewahrten Schichten wesentlich verringert. Der erreichte Endzustand war jedoch derselbe.

4. Struktur.

Strukturuntersuchungen dünner Metallschichten wurden in großer Anzahl durchgeführt; die Ergebnisse sind aber sehr widersprechend. Während z. B. *E. Kirchner*¹ durch Elektronenbeugung nachgewiesen hat, daß auch die dünnsten Schichten Kristallstruktur haben und sich von dem massiven Metall nur durch die Größe der Kristalliten unterscheiden, nicht aber durch die Gitterkonstante, hat *A. Riedmiller*² auch eine vergrößerte Gitterkonstante gefunden. Näheres darüber soll im letzten Abschnitt besprochen werden.

5. Dichte.

Auch die Dichte dünner Schichten scheint mit der des massiven Metalles nicht übereinzustimmen. Messungen von *A. Riedmiller*² und *H. Kiessig*³, die beide durch Röntgeninterferenzen die Dicke und durch Wägung die Masse ihrer Schichten bestimmten, fanden, daß bei den dünnsten Schichten die Dichte bis ungefähr 15% kleiner ist als die des massiven Metalles. Auch auf diese Erscheinung soll später noch eingegangen werden.

6. Bremsvermögen für α -Strahlen.

Einer von uns hat in letzter Zeit auch festgestellt, daß ebenso wie alle anderen Konstanten auch das spezifische Bremsvermögen für α -Strahlen bei dünnen Schichten wesentlich von dem dickerer Schichten abweicht, und zwar zeigte sich, daß es mit abnehmender Dicke zunimmt.

7. Temperatureinflüsse.

J. Kramer und *H. Zahn*⁴ untersuchten den Einfluß der Temperatur der Unterlage, auf welche sie Metallschichten aufdampften. Sie fanden, daß

¹ *E. Kirchner*: Ztschr. Physik **76**, 576 (1932).

² *A. Riedmiller*: Ztschr. Physik **102**, 408 (1936).

³ *H. Kiessig*: Ann. Physik **10**, 715, 769 (1931).

⁴ *J. Kramer*: Ann. Physik **19**, 37 (1934). — *J. Kramer* und *H. Zahn*: Ztschr. Physik **89**, 426 (1934).

beim Unterschreiten einer bestimmten, für jedes Metall charakteristischen Temperatur, der Umwandlungstemperatur, das Metall nichtleitend wurde. Wurde die fertiggestellte Schichte dann über die Umwandlungstemperatur erhitzt, so trat eine Veränderung derart ein, daß die Schichten wieder leitend wurden. Daraus konnten sie schließen, daß die unterhalb der Umwandlungstemperatur hergestellten Schichten amorph sind und bei Energiezufuhr durch Erhitzen in den normalen kristallinen Zustand überführt werden. Bei Antimon gelang es auch, die Umwandlung des amorphen in das normale Metall durch eine *Debye-Scherrer*-Aufnahme nachzuweisen.

8. Dickenbestimmung.

Eines der schwierigsten Probleme bei der Untersuchung dünner Schichten ist die Bestimmung der Dicke. Bei einigen Metallen ist die Dickenbestimmung auf chemischem Wege möglich, z. B. bei Silber durch die Umwandlung in Jodsilber, doch ist ein solcher Weg nicht für alle Metalle gangbar und hat außerdem den Nachteil, daß die Schichten zerstört werden, so daß sie für weitere Untersuchungen nicht mehr verwendbar sind. Der zweite Weg, der am häufigsten eingeschlagen wird, ist die Bestimmung durch Wägung unter Zugrundelegung der makroskopischen Dichte. Diese Methode hat den Nachteil, daß nicht mit Sicherheit angenommen werden darf, daß die Dichte des in dünnen Schichten niedergeschlagenen Metalles mit der des massiven übereinstimmt; es wurde im Gegenteil, wie schon erwähnt, sogar festgestellt, daß dies durchaus nicht der Fall ist. Die dritte Methode ist die Bestimmung aus der Dauer der Verdampfung bzw. der Zerstäubung. (Dünne Schichten werden entweder durch Verdampfung oder durch Kathodenzerstäubung hergestellt.) Die Menge des in der Zeiteinheit verdampfenden oder zerstäubenden Metalles ist konstant, wenn die Bedingungen der Verdampfung oder Zerstäubung genau beibehalten werden; das gilt auch für den Niederschlag auf einer Auffangfläche. Die vierte Methode endlich ist die Bestimmung der geometrischen Dicke durch Röntgeninterferenzen. Diese Methode gibt zwar die exakte Dicke, doch ist die Dickenbestimmung auf diese Weise überaus umständlich und erfordert eine eigene große Apparatur. Andere Methoden zur Bestimmung der Dicke wie die Messung des elektrischen Widerstandes oder die Messung des Bremsvermögens für α -Strahlen u. a. eignen sich ebenfalls nicht wegen der Inkonstanz der betreffenden Größe.

9. Theorien.

Die optischen Konstanten und die elektrische Leitfähigkeit sind bekanntlich von der freien Weglänge der Leitungselektronen und deren Anzahl pro cm^3 abhängig.

1. Abnahme der freien Weglänge der Leitungselektronen.

Ein Teil der Forscher ist der Ansicht, daß die Anzahl der freien Elektronen pro cm^3 konstant bleibt, die freie Weglänge aber mit abnehmender Dicke bei Unterschreitung einer gewissen Grenzdicke rasch abnimmt. Es ist dann zu erwarten, daß diese Grenzdicke von der Größenordnung der freien Weglänge des massiven Metalles selbst ist.

Durch diese Annahme wird die Abhängigkeit der optischen Konstanten und der elektrischen Leitfähigkeit recht gut erklärt, doch stehen damit die Messungen von *R. Schulze*¹ in Widerspruch, der die optischen Konstanten freitragender Schichten bis herab zu einer Dicke von $2\text{ m}\mu$ unabhängig von der Dicke gefunden hat, im Gegensatz zu allen anderen Autoren. Es ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß die Messungen *Schulzes* falsch sein sollen, obwohl sie allen anderen Ergebnissen widersprechen; die Versuchsbedingungen *Schulzes* waren allerdings von denen der anderen Autoren wesentlich verschieden. Er führte nämlich seine Messungen im Zerstäubungsapparat sofort nach der Herstellung der Schichten durch, ohne daß die Schichten vorher an die Luft kamen. Die wichtigsten Vertreter der genannten Theorie sind *L. Hamburger*, *W. Planck*, *B. Pogany*.²

2. Abnahme der Anzahl der Leitungselektronen.

Eine andere Gruppe von Autoren nimmt an, daß zwar die freie Weglänge der Leitungselektronen unverändert bleibe, daß aber deren Anzahl pro cm^3 mit abnehmender Dicke rasch absinke. Diese Ansicht wurde von *E. Perucca*³ ausgesprochen, der damit die verschwindende Leitfähigkeit der dünnsten Schichten zu erklären versucht. Später wurde sie von *A. Jagersberger*⁴ zur Erklärung der anormalen Alterungserscheinungen herangezogen. *Jagersberger* hatte nämlich beobachtet, daß die Änderung der Lichtdurchlässigkeit mit der Zeit bei Schichtdicken unterhalb einer gewissen Grenzdicke (bei Silber war dies $4,7\text{ m}\mu$) positiv wurde, d. h., daß die Lichtdurchlässigkeit infolge der Alterung zunahm.

3. Strukturänderung.

Auch eine Strukturänderung wurde zur Erklärung der Anomalie herangezogen, und zwar sollte die Strukturänderung darin bestehen, daß sich aus dem Anfangszustand einer Mischung von amorphem Metall mit kleinen Kristalliten größere Kristallite bilden (*L. Hamburger*), die dann eine größere Leitfähigkeit und eine Vergrößerung der Extinktionskoeffi-

¹ *R. Schulze*: Physikal. Ztschr. **34**, 24 (1933).

² *L. Hamburger*: Ann. Physik **10**, 905 (1931). — *W. Planck*: Physikal. Ztschr. **15**, 563 (1914). — *B. Pogany*: Ann. Physik **49**, 531 (1916).

³ Vgl. S. 319, Fußnote 1.

⁴ *A. Jagersberger*: Ztschr. Physik **87**, 513 (1934); **89**, 564 (1934).

zienten zur Folge haben. Diese Strukturänderung erfolgt nun einerseits spontan bei der Entstehung der Schichten, andererseits bei einer bereits gebildeten Schichte von konstanter Dicke im Laufe der Zeit (Alterung). Die Vertreter dieser Richtung sind *Hamburger* und *Jagersberger*.

4. Chemische Einflüsse.

Chemische Veränderungen verursachen ebenfalls eine Verringerung der Leitfähigkeit. Besonders in bezug auf die Grenzfläche mit der Unterlage ist diese Annahme naheliegend. Auch bei der an Luft grenzenden Fläche sind chemische Veränderungen leicht möglich. Diese Einflüsse werden auch zur Erklärung der Alterung herangezogen, da die chemischen Reaktionen hauptsächlich bei der Aufbewahrung der Schichten vor sich gehen.

5. Gasaufnahme.

Durch die Gasaufnahme wird die Leitfähigkeit erhöht, weil die Gase ionisiert sind. *A. Janitzky*¹ hat festgestellt, daß hochentgaste Metallbleche

nichtleitend wurden. Einer von uns hat gezeigt, daß durch Messung des Bremsvermögens für α -Strahlen die Gasaufnahme quantitativ erfaßt werden kann, wodurch in Verbindung mit der Wägung auch die Dicke der Metallschichte, genauer die Masse pro Flächeneinheit, bestimmbar wird. Daraus folgt aber auch, daß die scheinbare Dichte der Schichte gegen die Dichte des massiven Metalles stark verkleinert erscheint; die Verringerung der Dichte wird bei einer Schichtdicke von $8\text{ }\mu\mu$ zu ungefähr 40% berechnet.

Die aufgezählten Theorien sind jede für sich allein nicht imstande, alle Erscheinungen zu erklären, so daß stets mehrere Theorien miteinander verbunden werden müssen. Als Beispiel sei dafür die Alterung von Silberschichten nach *A. Jagersberger* und *F. Schmid*² gebracht. In Abb. 3 ist die Lichtdurchlässigkeit einer Silberschichte in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Die Schichte wurde unmittelbar nach der Herstellung gemessen und dann im Vakuum bei ungefähr 0,1 mm Hg aufbewahrt. Nach

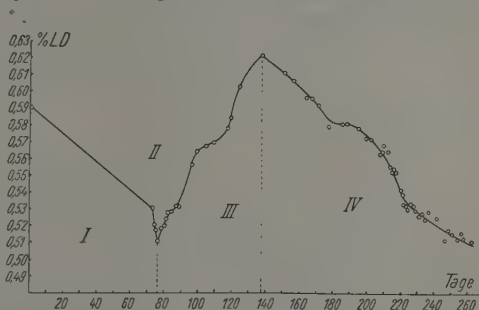


Abb. 3. Änderung der Lichtdurchlässigkeit einer Ag-Schichte in Abhängigkeit von der Zeit für $\lambda = 436\text{ m}\mu$.

¹ *A. Janitzky*: Ztschr. Physik. **31**, 277 (1925).

² *A. Jagersberger* und *F. Schmid*: Ztschr. Physik **88**, 265 (1934); **89**, 557 (1934).

70 Tagen wurde die Schichte wieder an die Luft gebracht und dann weitere 70 Tage hindurch die Lichtdurchlässigkeit gemessen. Die Abnahme der Lichtdurchlässigkeit im ersten Abschnitt I wird durch eine Strukturänderung erklärt. Abschnitt II beginnt mit dem Augenblick, in welchem die Schichte an Luft gebracht wurde; das rasche Abnehmen der Durchlässigkeit wird auf die Gasaufnahme zurückgeführt, während der steile Anstieg im Abschnitt III durch chemische Veränderungen erfolgen soll. Im Abschnitt IV, wo die Durchlässigkeit wieder abnimmt, soll die Abnahme wieder durch eine strukturelle Änderung der im Abschnitt III entstandenen Silberverbindung verursacht sein. Gleichzeitig mit der Messung der Lichtdurchlässigkeit wurde auch der elektrische Widerstand der Schichte gemessen, wobei sich eine Änderung parallel mit der Durchlässigkeit ergab. Es entsprach einer Durchlässigkeitserhöhung eine Widerstandserhöhung und einer Durchlässigkeitsverminderung eine Widerstandsverminderung.

Schluß.

In diesem Rahmen konnte nur ein kurzer Überblick über die Untersuchungen und Probleme bei dünnen Metallschichten gegeben werden.

Auf den Zusammenhang zwischen den hier geschilderten Erscheinungen und dem lichtelektrischen Effekt wurde hier nicht näher eingegangen, um den Umfang der Arbeit nicht allzu groß zu gestalten. Die angeführten Probleme spielen bei der Herstellung von Photozellen und Photoelementen eine große Rolle. Aber auch überall dort, wo sich in einem chemischen Prozeß Metalle in Form eines dünnen Belages abscheiden und dieser Belag Gegenstand einer mikrochemischen Untersuchung ist, können die hier geschilderten Untersuchungsmethoden zur Prüfung des Belages herangezogen werden.

Literaturverzeichnis.

Im folgenden Literaturverzeichnis sei auf die wichtigsten Arbeiten über die hier besprochenen Gebiete hingewiesen.

1. Optische Konstanten.

B. Pogany: Ann. Physik **49**, 531 (1916). — *W. Planck*: Physikal. Ztschr. **15**, 563 (1914). — *R. Schulze*: Physikal. Ztschr. **34**, 24 (1933). — *W. Reinders* und *L. Hamburger*: Ann. Physik **10**, 649, 789 (1931). — *F. Goos*: Ztschr. Physik **100**, 95 (1936); **106**, 606 (1937). — *H. Frütze*: Ann. Physik **47**, 779 (1915).

2. Elektrische Leitfähigkeit.

E. Perucca: Ann. Physik **4**, 252 (1930); Ztschr. Physik **91**, 660 (1934); *Atti R. Accad. Scienze Torino* **69**, 166 (1934). — *R. Deaglio*: Naturwiss. **31**, 525 (1934); Ztschr. Physik **91**, 657 (1934). — *W. Biltz*: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **133**, 306 (1924). — *F. Joliot*: Ann. Physique [10] **15**, 418 (1931). — *B. Pogany*: a. a. O. — *A. Jagersberger*: Ztschr. Physik **87**, 513 (1934). — *A. Janitzky*: Ztschr. Physik **31**, 277 (1925).

3. *Alterung.*

A. Jagersberger: Ztschr. Physik **89**, 564 (1934). — *A. Jagersberger* und *F. Schmid*: Ztschr. Physik **88**, 265 (1934); **89**, 557 (1934). — *H. Murmann*: Ztschr. Physik **80**, 161 (1933); **89**, 426 (1934). — *A. Riede*: Ztschr. Physik **45**, 881 (1914). — *B. Pogany*: a. a. O. — *E. Perucca*: Ann. Physik **4**, 252 (1930).

4. *Struktur.*

E. Kirchner: Ztschr. Physik **76**, 576 (1932). — *A. Riedmiller*: Ztschr. Physik **102**, 408 (1936). — *L. Hamburger*: Ann. Physik **10**, 905 (1931). — *W. Reinders* und *L. Hamburger*: a. a. O. — *J. Kramer*: Ann. Physik **19**, 37 (1934). — *J. Kramer* und *H. Zahn*: Ztschr. Physik **89**, 426 (1934).

5. *Dichte.*

A. Riedmiller: a. a. O. — *H. Kiessig*: Ann. Physik **10**, 715, 769 (1931). — *M. Kindinger* und *K. Koller*: Ztschr. Physik (im Druck 1938). — *K. Koller*: Dissertation Wien. 1938.

6. *Bremsvermögen.*

M. Kindinger und *K. Koller*: a. a. O. — *K. Koller*: a. a. O.

7. *Temperatureinflüsse.*

J. Kramer: a. a. O. — *J. Kramer* und *H. Zahn*: a. a. O. — *T. Fukuroi*: Scient. Papers Inst. physic. chem. Res. Tokyo **32**, 157, 172 (1937). — *R. Deaglio*: a. a. O.

8. *Dickenbestimmung.*

A. Riedmiller: a. a. O. — *H. Kiessig*: a. a. O. — *F. Goos*: a. a. O. — *K. Koller*: a. a. O. — *M. Kindinger* und *K. Koller*: a. a. O.

9. *Theorien.*

Alle vorstehend angeführten Arbeiten.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.¹

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.²

- Caris, Arturo* (Laboratorio di Elettrochimica, R. Politecnico di Torino): Die elektrometrische Titration des Calciums in Chloridlösungen. Ztschr. Elektrochem. **44**, 366 (1938). Halbmikromethode.
- Chattaway, F. W.* und *Drew, H. D. K.* (Queen Mary Coll., Univ. of London): The structure of β -(cis-)diammino-platinous chloride: Evidence based on the preparation of the palladochloride. Journ. chem. Soc. London **1938**, 198.
- Cimerman, Ch.* und *Wenger, P.* (Lab. d'analyse microchimique de l'Univ. de Genève): Étude microanalytique du zinc au moyen de l'o-oxy-quinoléine. I. Mikrochem. **24**, 148 (1938).
- Cimerman, Ch.* und *Wenger, P.* (ebenda): Dasselbe II. Microdosage volumétrique du zinc (en milieu acétique et en milieu alcalin). Mikrochem. **24**, 153 (1938).
- Cimerman, Ch.* und *Wenger, P.* (ebenda): Dasselbe III. Micro-séparations. Mikrochem. **24**, 162 (1938).
- Clusius, K., Kruis A.* und *Schanzer W.* (München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität): Umwandlung einiger Deutero-Ammonsalze. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **236**, 24 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- Cotelle, S.* und *Haïssinsky, M.* (vorgelegt von *Perrin J.*): Sur la préparation de couches minces de thorium et d'actinium par électrolyse dans l'alcool éthylique. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 1644 (1938).

¹ 1. Mai 1938 bis 30. Juni 1938. — Hier werden nur Arbeiten angeführt, die methodisch Neues bieten oder alte Arbeitsweisen in neuer Anordnung enthalten. Arbeiten, die wohl neue Ergebnisse irgendwelcher Art bringen, aber mikrochemisch nichts Neues bieten, werden nicht berücksichtigt.

² Durchgesehen werden: Mikrochemie; Monatsh. Chem.; Ber. Dtsch. Chem. Ges.; Ztschr. anorgan. allg. Chem.; Ztschr. analyt. Chem.; Ztschr. physikal. Chem.; Ztschr. Elektrochem.; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Journ. prakt. Chem.; Naturwiss.; Kolloid-Ztschr.; Helv. chim. Acta; Rec. Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. (russ.); Journ. chem. Soc. London; Nature; Compt. rend. Acad. Sciences; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. Ital.; Journ. Amer. chem. Soc.; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Journ. Indian chem. Soc.; Bull. chem. Soc. Japan; Journ. Soc. chem. Ind. Japan; Tôhoku Sci. Rep. I. Ser.; Inst. Phys. Chem. Research, Japan, Sci. Papers.

- Courty, Cl.* (vorgelegt von *Bertrand, G.*): Sur les résidus de calcination attirables à l'aimant. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 911 (1938).
- Curie, Irène und Savitch, P.* (vorgelegt von *Perrin, J.*): Sur le radio-élément de période 3,5 heures formé dans l'uranium irradié par les neutrons. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 906 (1938).
- Davis, G. R. und Sir Morgan, G.* (Chem. Research Lab., Dept. of Scient. a. Industr. Research, Teddington, Middx.): The gravimetric determination of germanium. *Analyst* **63**, 388 (1938).
- Dragt, G. und Mellon, M. G.* (Purdue Univ., Lafayette, Ind.): Solutions for colorimetric standards. Permanent series for the o-tolidine method for chlorine. *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 256 (1938).
- Emmanuel-Zavizziano, H. und Haüssinsky, M.* (vorgelegt von *Perrin, J.*): Sur l'électrolyse des solutions de protactinium. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 1102 (1938).
- Fischbeck, K. und Eckert, E.* (Heidelberg, Physik.-chem. Inst. d. Univ.): Über die laufende Bestimmung kleiner Wassermengen. *Ztschr. analyt. Chem.* **112**, 305 (1938).
- Fritz, H.* (Mikrochem. Labor. Ziviling. Dr. H. Fritz, Wien IV.): Experimentelle Beiträge zum Ausbau der Elektro-Tüpfelanalyse. 5. Mitteilung. *Mikrochemie* **24**, 171 (1938).
- Goubeau, J. und Birckenbach, L.* (Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie, Abt. Kalilaboratorium): Untersuchung des Edelmetallgehaltes von Kalisalzlagernstätten. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **236**, 37 (1938).
- Iwamura, Arata* (keine Ortsangabe): Quantitative spectral analysis IX. Determination of caesium by emission spectra. *Bull. chem. Soc. Japan* **13**, 260 (1938).
- Iwamura, Arata* (keine Ortsangabe): Quantitative spectral analysis X. Determination of lithium by emission spectra. *Bull. chem. Soc. Japan* **13**, 265 (1938).
- Jolibois, P.* (Paris, École Nationale supérieure des Mines): Der Einfluß von Ammonchlorid auf die Emissionsspektrallinien eines Metalls beim Übergang eines Funkens zwischen einer positiven Elektrode und einem Elektrolyten. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **236**, 121 (1938).
- Kirsch, G. und Hecht, F.* (I. u. II. Physikalisches Institut und Analytisches Institut der Universität Wien): Zur Geochemie von Uran und Thorium. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **236**, 157 (1938).
- Krauß, W.* (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin): Über die katalytische Oxydation von Ammoniak an Platin bei kleinen Drucken. *Ztschr. physikal. Chem., B*, **39**, 83 (1938). Halbmikro-Arbeitsmethode.
- Kroupa, E. und Hecht, F.* (Analytisches Laboratorium der Universität Wien): Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Allaniten zum Zweck geologischer Zeitmessung. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **236**, 181 (1938).
- McCarty, C. N., Scribner, L. R. und Lawrenz, Margaret* (mit *Hopkins, B. S.*) (Univ. of Illinois, Urbana, Ill.): Observations on the rare earths.

- Quantitative estimation of the rare earths by means of their arc spectra. *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 184 (1938).
- Miyagi, Seikiti and Inagaki, Tosio* (Electrotechnical Laboratory, Ministry of Communications, Tokyo): Studies on silvering of glass I. *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* **41**, 67 B (1938).
- Okáč, A.* (Inst. de Toxicologie à la Faculté de Pharmac. de l'Univ., Paris): Essai d'application de la fluorescence à l'analyse quantitative. *Coll. Trav. chim. Tchecosl.* **10**, 177 (1938).
- Prandtl, W. und Mohr, S.* (München, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der bayer. Akademie der Wissenschaften): Über die Ferro- und die Ferricyanide der seltenen Erden. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **236**, 243 (1938). Mikrokristallbilder.
- Prodinger, W.* (Frankfurt a. M.): Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. *Chem.-Ztg.* **62**, 373 (1938). Übersicht.
- Reed, R. A.* (34 The Woodlands, Hither Green, London, S. E. 13): Methylene blue as a reagent for cerium. *Analyst* **63**, 338 (1938).
- Royen, P.* (Frankfurt a. M., Institut für Anorganische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität): Einfache, polyanionige und heteropolyanionige Ammoniums Salze der Hydrate des Phosphors, Schwefels und Germaniums in flüssigem Ammoniak. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **235**, 324 (1938). Halbmikropräparativ.
- Shinkai, S. und Hamazaki, Y.* (Research Laboratory, Tokyo, Electric Co.): A new method for the determination of free selenium in selenium red glass. *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* **41**, 94 B (1938).
- Spychalski, R.* (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Posen): Das kolloide Silber. I. Ultramikroskopie, Art und Zerteilungsgrad. [Auszug aus einer erweiterten Arbeit des Verfassers in polnischer Sprache: *Sprawozd. Pozn. Tow. Przyj. Nauk. A* **4**, 73—148 (1937).] *Kolloidchem. Beih.* **47**, 321 (1938). Anwendung eines Spalt-Ultramikroskops in neuer Ausführung.
- Thiel, A. und van Hengel, E.* (Physik.-chem. Inst. d. Univ. Marburg): Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie. XVIII. Mitteilung: Die absolutcolorimetrische Bestimmung des Magnesiums. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **71**, 1157 (1938).
- Tsumaki, Tochuichi* (Osaka Hochschule, Osaka): Nebenvalenzringverbindungen IV. Über einige innerkomplexe Kobaltsalze der Oxyaldimine. *Bull. chem. Soc. Japan* **13**, 252 (1938). Mikrokristallbilder.
- van Brunt, Ch.* (General Electric Co., Schenectady, N. Y.): A procedure for microfusions. *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 224 (1938).
- van Itallie, L.* (keine Ortsangabe): Une reaction du soufre. *Journ. Pharmac. Chim.* [8] **27**, 465 (1938).
- Vignoli und Ben Khalel* (Vornamen fehlen; keine Ortsangabe): Dosage du tellure par iodométrie. *Journ. Pharmac. Chim.* [8] **27**, 443 (1938).
- Wattenberg, H.* (Kiel, Chemische Abteilung des Instituts für Meereskunde): Zur Chemie des Meerwassers. Über die in Spuren vorkommenden Elemente. *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **236**, 339 (1938).

- Weber, H. C. und Jacobson, R. D. (Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass.): Estimation of boron by a modified flame test. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 273 (1938).
- Wieland, H. und Stein, E. (München, Chemisches Laboratorium der bayerischen Akademie der Wissenschaften): Über Eisenperoxyd. Ztschr. anorgan. allg. Chem. **236**, 361 (1938). Halbmikropräparativ.
- Wulff, P., Zeller, L. und Brehe, E. (München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität): Die Autoxydation des metallischen Antimons. Ztschr. Elektrochem. **44**, 360 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- Yagoda, H. (540 West 123^d St., New York City): Semiquantitative Tüpfelproben durch Begrenzung der Reaktionsfläche. Mikrochemie **24**, 117 (1938).
- Yamane, Sigeru (Istituto per Fizika kaj Kemia Esploro [Rikagaku Kenkyuzyo], Tokyo): Studo pri la Influo de Aldonitaj Substancoj al la Hardiĝo de Portlandcemento, II — La Formiĝo de 2 Serioj da Izomorfaĵ Al $\rightleftharpoons$ Si — Interŝanĝotoj ce la Hidратиго de Portlandcemento Sencalcissulfata. Journ. Soc. chem. Ind. Japan **41**, 117 B (1938). Eine Reihe von Mikrokristallbildern.

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.¹

- Adkins, H. und Cox, F. W. (Labor. of Org. Chem. of the Univ. of Wisconsin, Madison, Wis.): Relative oxidation-reduction reactivities of ketones and aldehydes and applications in synthesis. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1151 (1938).
- Andrews, L. V. und Martin, W. E. (Chemical Laboratories of the Nebraska State Teachers Coll., Chadron, Nebr.): Direct current conductances of potassium chloride solutions. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 871 (1938). Bestimmungen in sehr verdünnten Lösungen.
- Bandow, F. (Aus der medizinischen Klinik der Universität Freiburg i. Br.): Optische Untersuchungen über die Adsorption der Porphyrine. Ztschr. physikal. Chem., B **39**, 155 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- Beischer, D. (Hochspannungsinst. Neubabelsberg der Techn. Hochsch. Berlin und Kais. Wilh.-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem., Berlin-Dahlem): Das Elektronenmikroskop in der Kolloidchemie. Angew. Chem. **51**, 331 (1938).
- Calvet, E. (Lab. de chim. génér. de la Fac. des Sci. de Marseille): Adsorption des solvants par les corps solubles. Dégagement de chaleur dû à l'adsorption précédant la dissolution. Journ. Chim. physique **35**, 69 (1938).
- Choucroun, Nine und Arditi, M. (vorgelegt von Perrin, J.): Mesure de moments électriques superficiels au sein d'un liquide. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 1462 (1938).
- De Boer, J. H. und Fast, J. D. (Natuurkundig Lab. der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland): The diffusion of hydrogen

¹ Durchgesehen werden: Die unter I angeführten Zeitschriften.

- through regenerated cellulose and some cellulose derivatives. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **57**, 317 (1938).
- Dent, C. E. und Linstead, R. P.* (Imp. Coll. of Sci. a. Technol., London, S. W. 7): The determination of the vapour densities of indigo and other organic compounds by means of a spoon gauge. *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 715.
- Dippel, C. J. und De Boer, J. H.* (experimentell mitbearbeitet von *Otten, J. A.*) — (Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken): Interlamellare Quellung von vakuumsublimierten CaF_2 -Schichten durch adsorbiertes Caesium. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **57**, 277 (1938).
- Dubouloz, P.* (Lab. de physique de la Faculté de médecine, Marseille): Sur une méthode permettant d'obtenir le spectre d'absorption ultraviolette d'une préparation microscopique. *Compt. rend. Soc. Biologie* **127**, 1263 (1938).
- Guastalla, J.* (vorgelegt von *Perrin, J.*): Une nouvelle technique pour la mesure des pressions superficielles très faibles. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 993 (1938).
- Hartley, G. S.* (The Sir William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, Univ. Coll., London): The *cis*-form of azobenzene and the velocity of the thermal *cis* $\rightarrow$ *trans*-conversion of azobenzene and some derivatives. *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 633. Enthält eine photometrische Methode.
- Heidt, L. J. und Purves, C. B.* (Lab. of Physical Chem. a. Lab. of Organic Chem. of the Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge, Mass.): The unimolecular rates of hydrolysis of 0,01 molar methyl- and benzylfructofuranosides and -pyranosides and of sucrose in 0,00965 molar hydrochloric acid at 20 to 60°. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 1206 (1938).
- Knudsen, O. M. und King, C. V.* (Dept. of Chemistry, Washington Square Coll., New York Univ., New York): The oxidation of iodide ion by persulfate ion. V. The rate of low ionic strength. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 687 (1938).
- Kolthoff, I. M. und Noponen, G. E.* (School of Chemistry of the Inst. of Technol., Univ. of Minnesota, Minneapolis): Studies on aging of fresh precipitates. XIX. Aging of freshly precipitated barium sulfate in dilute barium and sulfate solutions. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 499 (1938).
- Kolthoff, I. M. und Noponen, G. E.* (ebenda): Studies on aging of fresh precipitates. XX. Aging of freshly precipitated barium sulfate. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 505 (1938).
- Kratky, O. und Schoßberger, F.* (I. Chemisches Universitätslaboratorium in Wien): Ein Beitrag zur Micellarstruktur der Cellulose. *Ztschr. physikal. Chem., B*, **39**, 145 (1938). Röntgendiagramme und Photometerkurven.
- Lamb, A. B. und Jacques, A. G.* (Chem. Lab. of Harvard Univ., Cambridge, Mass.): The slow hydrolysis of ferric chloride in dilute solution. I. The

- change in conductance, color and chloride ion concentration. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 967 (1938). Enthält eine kolorimetrische Methode für verdünnte Lösungen.
- Lamb, A. B. und Jacques, A. G.* (ebenda): The slow hydrolysis of ferric chloride in dilute solution. II. The change in hydrogen ion concentration. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1215 (1938).
- Macdonald, J. Y. und Sandison, R.* (The Univ., St. Andrews): New experiments on the thermal decomposition of silver oxalate. Trans. Faraday Soc. **34**, 589 (1938).
- Mund, W. und de Vos, Ch.* (Louvain, Lab. de Chim. physique): Vérification expérimentale des calculs relatifs à l'ionisation produite par certaines sources de rayons alpha employées en radiochimie. Bull. Soc. chim. Belg. **47**, 149 (1938).
- Pesce, B.* (Roma, Istituto Chim. della R. Università): Densimetria di precisione. Gazz. chim. Ital. **68**, 230 (1938).
- Roper, E. E.* (Mallinckrodt Chemical Lab. of Harvard Univ., Cambridge, Mass.): The ice point as a standard of reference. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 866 (1938). Feineinstellungsmethode des Wassergefrierpunkts.
- Schrijver, L. A. und van Arkel, A. E.* (Leiden, Anorganisch-Chemisches Laboratorium): Eine Untersuchung des Leitvermögens von Salzlösungen in Wasser-Pyridin-Gemischen. Rec. Trav. chim. Pays-Bas **57**, 291 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- Taylor, D. S. und Coryell, Ch. D.* (Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, Calif. Inst. of Technology, Pasadena, Calif.): The magnetic susceptibility of the iron in ferrohemoglobin. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1177 (1938). Enthält kleine Modifikationen von Methoden von *van Slyke* und Mitarbeitern.
- Thiessen, P. A.* (Kais. Wilh.-Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem., Berlin-Dahlem): Vor neuen Ergebnissen und Fragestellungen der Kolloidforschung. Angew. Chem. **51**, 318 (1938).
- West, W. und Schlesinger, L.* (Chem. Lab., Washington Square Coll., New York Univ., New York): The mechanism of the photodecomposition of methyl and ethyl iodides. Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 961 (1938).
- Wolf, K. L. und Weghofer, H.* (Physikalisch-chemisches Institut der Universität Halle): Über Sublimationswärmen. Ztschr. physikal. Chem., B, **39**, 194 (1938).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).¹

- Bergel, F., Todd, A. R. und Work, T. S.* (The Lister Institute, London, S. W. 1): Studies on vitamin E. Part III. Observations on the structure of α - and β -tocopherol. Journ. chem. Soc. London **1938**, 253. Zum Teil halbmikro- bis mikropäparativ.

¹ *Durchgesehen werden:* „Ann. Chem.“ und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von „Ztschr. anorgan. allg. Chem.“. Siehe auch unter IV, VI, VII.

- Bonhoeffer, K. F. und Walters, W. D.* (keine Ortsangabe): Enolisierung und Aldolkondensation. *Ztschr. physikal. Chem., A*, **181**, 441 (1938).
- Bryant, W. M. D.* (Ammonia Dept. of E. I. du Pont de Nemours & Company, Inc., Wilmington, Del.): Optical crystallographic studies with the polarizing microscope. I. Identification and semiquantitative determination of acetic and propionic p-bromoanilides in their binary mixtures. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 1394 (1938).
- Butler, G. C. und Marrian, G. F.* (Dept. of Biochemistry, Univ. of Toronto, Toronto, Canada): Chemical studies on the adreno-genital syndrome. I. The isolation of 3(α)-hydroxyetiocholane-17-one, 3(β)-hydroxyetioallocholane-17-one (isoandrosterone), and a new triol from the urine of a woman with an adrenal tumor. *Journ. biol. Chemistry* **124**, 237 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- Cahn, R. S., Phipers, R. F. und Boam, J. J.* (Cooper Technical Bureau, 47 Russell Square, London, W. C. 1): The action of alkali on rotenone and related substances. *Mikrokristallographische Beobachtungen. Journ. chem. Soc. London* **1938**, 513.
- Clemo, G. R. und McIlwain, H.* (Univ. of Durham, King's Coll., Newcastle-upon-Tyne, 2): The phenazine series. Part VII. The pigment of *Chromobacterium Iodinum*; the phenazine di-N-oxides. *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 479. Zum Teil mikropräparativ.
- Euler, H. v., Karrer, P. und Solmssen, U.* (Zürich, Chem. Inst. d. Univ.): Homologe des Vitamins A (Axerophthols) und ein Abbauprodukt des α -Carotins, α -Apo-2-carotinal. *Helv. chim. Acta* **21**, 211 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- Fischbeck, K. und Eckert, E.* (Heidelberg, Physik.-chem. Inst. d. Univ.): Über die laufende Bestimmung kleiner Wassermengen. *Ztschr. analyt. Chem.* **112**, 305 (1938).
- Fischer, H., Lambrecht, R. und Mittenzwei, H.* (Org.-chem. Inst. d. Techn. Hochsch. München): Über Bacterio-Chlorophyll. *Ztschr. physiol. Chem.* **253**, 1 (1938). Präparate u. a. Versuche mit Halbmikro- bis Mikromengen.
- Fredenhagen, H. und Bonhoeffer, K. F.* (keine Ortsangabe): Untersuchungen über die Cannizzarosche Reaktion in schwerem Wasser. *Ztschr. physikal. Chem., A*, **181**, 379 (1938). Halbmikro-Arbeitsmethode.
- Fredenhagen, H. und Bonhoeffer, K. F.* (keine Ortsangabe): Untersuchungen über die Hexoseumlagerung in schwerem Wasser. *Ztschr. physikal. Chem., A*, **181**, 392 (1938).
- Furter, M.* (Org.-chem. Lab., Mikroanalyt. Abt., Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich): Die Mikrobestimmung der Verseifungszahl. *Helv. chim. Acta* **21**, 601 (1938).
- Gätzi, K. und Reichstein, T.* (Lab. f. org. Chem. d. Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich): *l*-Threonsäure-3-methyläther und *l*-Threonsäure-2,3-dimethyläther. *Helv. chim. Acta* **21**, 195 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.

- Haanappel, Th. A. G.* (Apotheek St. Canisius-Ziekenhuis, Nijmegen): Bromo-jodometrische ammoniak-bepaling en de toepassing voor de stikstofbepaling na destructie volgens *Kjeldahl*. *Pharmac. Weekbl.* **75**, 570 (1938).
- Haslewood, G. A. D.* (British Postgraduate Medical School, London): Derivatives of *cis*-3-hydroxy- Δ^3 -cholenic acid. *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 224. Zum Teil halbmikro- bis mikropräparativ.
- Joslyn, M. A.* und *Mackinney, G.* (Fruit Products Division, Univ. of California, Berkeley, Calif.): The rate of conversion of chlorophyll to pheophytin. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 1132 (1938).
- Kabashima, I.* (Inst. d. Kaiserl. Erfindungsvereins, Tokio): Die Synthese von Phosphatiden. II. Mitteilung: Synthese von Distearoyl- α -kephalin. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **71**, 1071 (1938). Zwei Mikrokristallbilder.
- Klinc, L.* (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Ljubljana, Jugosl.): Der Nachweis und die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren. II. Mitteilung: Isobuttersäure. *Biochem. Ztschr.* **296**, 202 (1938).
- Lindner, J.* (Pharmaz.-chem. Lab. d. Univ. Innsbruck): Bemerkungen zur mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Verbindungen nach *J. Unterzaucher* und *K. Bürger*. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **71**, 1382 (1938).
- Marker, R. E., Kamm, O., Oakwood, Th. S., Wittle, E. L.* und *Lawson, E. J.* (School of Chemistry a. Physics of the Pennsylvania State Coll., State Coll., Penna.; the Parke Davis & Company Research Laboratories, Detroit, Mich.): Sterols. XXIX. Urane derivatives. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 1061 (1938). Zum Teil halbmikroquantitativ.
- Mirimanoff, A.* und *Raffy, Anne* (vorgelegt von *Guilliermond, A.*): Obtention de la flavine à l'état cristallisé à partir d'*Eremothecium Ashbyi*. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 1507 (1938). Enthält Mikrokristallbilder.
- Morgan, W. Th. J.* (Org.-chem. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochschule, Zürich): Isolierung von *d*-Galaktose und *l*-Rhamnose aus dem Hydrolysat des spezifischen Polysaccharids von *Bact. dysenteriae* (*Shiga*). *Helv. chim. Acta* **21**, 469 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- Natelson, S.* und *Conner, E. B.* (Pediatric Research Labor., Jewish Hosp. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.): Determination of carbon and hydrogen. A compact, movable, and easily built combustion train. *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 276 (1938). Übergang zwischen Halbmikro- und Makromethode.
- Pearson, T. G., Purcell, R. H.* und *Saigh, G. S.* (Royal Coll. of Sci., London, S. W. 7): Methylene. *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 409. Enthält zerstreute mikroskopische Beobachtungen.
- Sartory, A., Meyer, J.* und *Waeldele, J.* (keine Ortsangabe): Contribution à l'étude d'une violacéine obtenue à l'état cristallisé et provenant d'un bacille violet isolé du pus d'un abcès dentaire. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 950 (1938).
- Semerano, G.* und *Sartori, L.* (Istit. di Chimica Fisica della R. Università, Padova): L'analisi polarografica delle miscele degli acidi *cis*- e *trans*-aconitico. *Mikrochemie* **24**, 130 (1938).

- Shrewsbury, Ch. L., Kraybill, H. R. und Withrow, R. B.* (Purdue Univ. Agric. Experim. Station, Lafayette, Ind.): Determination of alpha- and beta-carotenes by means of the spectrophotometer and the photoelectric photometer. *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 253 (1938).
- Steiger, Marguerite und Reichstein, T.* (Lab. f. org. Chemie d. Eidgen. Techn. Hochsch., Zürich): Über Bestandteile der Nebennierenrinde. Die Substanzen J, K, N und O. *Helv. chim. Acta* **21**, 546 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- Stekol, J. A.* (Dept. of Chemistry, Fordham Univ., New York): Studies on the mercapturic acid systems in animals. IX. The conversion of benzyl chloride and S-benzyl-cysteine into benzylmercapturic acid in the organism of the dog, rabbit, and rat. *Journ. biol. Chemistry* **124**, 129 (1938).
- Streptkow, S. M. und Kuramschin, Ch. K.* (Laboratorium der Universität in Samarkand): Grundeigenschaften der Stärke von wildwachsenden Pflanzen. *Journ. prakt. Chem.* **150**, 186 (1938). Mikrophotographien.
- Trappe, W.* (Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ. Berlin): Über Ergebnisse mit der Jodzahlbestimmungsmethode nach *H. P. Kaufmann*. *Biochem. Ztschr.* **296**, 174 (1938). Kritische Betrachtungen, zum Teil auch für einen Halbmikrobereich.
- Trappe, W.* (ebenda): Modifikation der Jodzahlbestimmungsmethode nach *H. P. Kaufmann* für kleine und kleinste Fettmengen. *Biochem. Ztschr.* **296**, 180 (1938).
- van der Linden, T.* (Amsterdam, Organisch-Chemisches Laboratorium der Universität): Die Addition und die Additionsprodukte der Halogene und Benzenderivate X. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **57**, 401 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- van Veen, A. G. und Baars, J. K.* (Batavia, Chemische Abteilung des „Geneeskundig Laboratorium“): Über das Toxoflavin, ein Isomeres von 1-Methyl-xanthin. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **57**, 248 (1938). Zum Teil halbmikropräparativ.
- Wilson, C. L.* (The Sir Donald Currie Laboratories, The Queen's Univ. of Belfast): Micro-tests for elements in organic compounds. *Analyst* **63**, 332 (1938).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).¹

- Altschul, A. M. und Hogness, T. R.* (G. H. Jones Chemical Lab. of the Univ. of Chicago, Chicago): Spectroscopic evidence for the existence of carboxy-cytochrome C. *Journ. biol. Chemistry* **124**, 25 (1938).
- Amberson, W. R., Nash, Th. P., Mulder, A. G. und Binns, Dorothy* (Dept. of Physiol. and the Dept. of Chem., Coll. of Medicine, Univ. of Tennessee, Memphis): The relationship between tissue chloride and plasma chloride. *Amer. Journ. Physiol.* **122**, 224 (1938).

¹ *Durchgesehen werden:* Mikrochemie; *Ztschr. physiol. Chem.*; *Biochem. Ztschr.*; *Biochemical Journ.*; *Bull. Soc. Chim. biol.*; *Compt. rend Soc. Biologie*; *Journ. biol. Chemistry*; *Journ. Lab. clin. Med.*; siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

- Annau, E.* (Inst. f. med. Chem. d. Univ. Szeged, Ungarn): Über Dehydrierung der Brenztraubensäure. Ztschr. physiol. Chem. **253**, 127 (1938). 1 Mikrokristallbild.
- Barkan, G. und Schales, O.* (Pharmakol. Inst. d. Univ. Tartu [Dorpat], Estland): Bildungsmöglichkeiten und Eigenschaften der Pseudohämoglobine. 14. Mitteilung in der Reihe der Eisenstudien. Ztschr. physiol. Chem. **253**, 83 (1938). Enthält Halbmikroversuche über Pseudohämoglobinbildung in katalasefreien Blutlösungen.
- Bernhart, F. W.* (Lab. of Physiol. Chemistry, Univ. of Minnesota Med. School, Minneapolis): Microdetermination of the tyrosine content of protein hydrolysates. Journ. biol. Chemistry **123**, 10 (1938).
- Bierry, H. und Gouzon, B.* (vorgelegt von *Portier, P.*): Détection spectrale des hormones oestrogènes dans l'urine de la femme enceinte. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 943 (1938).
- Blau, N. F.* (Johnston Livingston Fund for Exp. Biochemistry, Dept. of Biochemistry, Cornell Univ. Med. Coll., New York City): Determination of iodine in small amounts of thyroid substance. Journ. biol. Chemistry **123**, 12 (1938).
- Brdička, R.* (Prag, Inst. f. physik. Chem. d. Karls IV.-Univ.): Recherches polarographiques sur les protéines. Journ. Chim. physique **35**, 89 (1938).
- Ciocalteu, V.* (Lab. de chim. biol. de la 2^e Clinique médicale, Bucarest): Possibilité de dosage du phosphore à l'aide de la vitamine C. Compt. rend. Soc. Biologie **128**, 326 (1938).
- Dann, W. J. und Evelyn, K. A.* (Dept. of Physiol. a. Pharmacol., Duke Univ. School of Med., Durham, North Carolina; McGill Univ. Clinic, Roy. Victoria Hospital, Montreal, Canada): The quantitative estimation of vitamin A with the photoelectric colorimeter. Journ. biol. Chemistry **123**, XXVI (1938).
- Deflandre, G.* (vorgelegt von *Caullery, M.*): État des matières organiques constituant certains microorganismes planctoniques fossiles. Essais d'analyse microchimique. Compt. rend. Acad. Sciences **206**, 854 (1938).
- Dingemans, Elisabeth und Laqueur, E.* (Pharmacotherapeutic Lab. of the Univ. of Amsterdam): Estimation of (capon) comb growth hormone in urine. Biochemical Journ. **32**, 651 (1938). Enthält eine Isolierung von Dehydroandrosteron-Mikromengen.
- Dumazert, Chr. und Marcelet, Y.* (Lab. André Roche, Service de chim. biol. de la Fac. de Médecine et de Pharmacie, Marseille): Sur un nouveau catalyseur de minéralisation en vue du dosage de l'azote par la méthode de *Kjeldahl*. I. Application au dosage de l'azote dans les protéines, les poudres d'organes, les fèces. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 201 (1938). Unter anderem mikroanalytisch.
- Dumazert, Chr. und Marcelet, Y.* (ebenda): Dasselbe. II. Dosage de l'azote total urinaire et „reste azoté“ de *W. Mestrezat* et *M. P. Janet*. Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 212 (1938).

- Espil, L. und Genevois, L.* (Vortrag, Soc. chim. de France, Bordeaux): Sur le dosage par réduction et par précipitation de l'acide ascorbique. Bull. Soc. chim. France [5] 5, 17 (1938).
- Ettori, J. und Grangaud, R.* (Lab. de chim. biol. de la Fac. de médecine, Alger): Détermination photométrique du plasma résiduel interposé dans les culots de centrifugation globulaire. Compt. rend. Soc. Biologie 128, 196 (1938).
- Evelyn, K. A. und Malloy, Helga T.* (McGill Univ. Clinic, Roy. Victoria Hosp., Montreal, Canada): The determination of methemoglobin and sulfhemoglobin with the photoelectric colorimeter. Journ. biol. Chemistry 123, XXXIV (1938).
- Folkmann, F.* (Med.-chem. Inst., Univ. Graz): Ascorbinsäurebestimmung mittels des Kolorimeters. Österr. Chemiker-Ztg. 41, 193 (1938).
- Fujita, Akiiji und Sakamoto, Toshimasa* (Biochem. Lab. des Kitasato-Inst., Tokio): Über die spektrophotometrische Bestimmung des Vitamins C. Zugleich eine Prüfung der kolorimetrischen Bestimmung des Vitamins C nach Fujita und Ebihara. Biochem. Ztschr. 297, 10 (1938).
- Gorbach, G. und Schneider, R.* (Biochem. Inst. d. Techn. Hochschule Graz): Zur Frage der Verdaulichkeit der Melezitose durch die Biene. Biochem. Ztschr. 296, 367 (1938).
- Greenstein, J. P.* (Dept. of Physical. Chem., Harvard Med. School, Boston): Studies of multivalent amino acids and peptides. X. Cystinyl peptides as substrates for aminopolypeptidase and dipeptidase. Journ. biol. Chemistry 124, 255 (1938). 1 Mikrokristallbild.
- Gruzewski, Z. und Roussel, G.* (keine Ortsangabe): Recherche quantitative et qualitative du cuivre dans les tissus organiques. Bull. Soc. Chim. biol. 20, 365 (1938).
- Harders-Steinhäuser, M.* (Zoologisches Institut der Universität Gießen): Polarisationsoptische Erforschung der Struktur des Zahnschmelzes. Kolloid-Ztschr. 83, 86 (1938). Sammelreferat, Vergrößerungen.
- Hoffman, W. S. und Osgood, Bess* (Dept. of Physiol. Chemistry, Chicago Med. School, Chicago): A rapid photoelectric method for the microdetermination of sodium in biological fluids. Journ. biol. Chemistry 123, LVIII (1938).
- Hoffman, W. S. und Osgood, Bess* (ebenda): A photoelectric method for the microdetermination of sodium in serum and urine by the uranyl zinc acetate precipitation. Journ. biol. Chemistry 124, 347 (1938).
- Horwitt, M. K.* (Biochem. Research Lab., Elgin State Hosp., Elgin, Ill.): A simple glass electrode for the estimation of the p_H of biological fluids under anaerobic conditions. Journ. biol. Chemistry 123, LX (1938).
- Hughes, Th. P., Pickels, E. G. und Horsfall, F. L.* (Laboratories of the International Health Div., The Rockefeller Foundation, New York): A method for determining the differential sedimentation of proteins in the high speed concentration centrifuge. Journ. exper. Med. 67, 941 (1938).

- Jendrassik, L. und Gróf, P.* (Med. Klinik und Physiol. Inst. d. kön. Erzsébet-Univ., Pécs, Ung.): Vereinfachte photometrische Methoden zur Bestimmung des Blutbilirubins. *Biochem. Ztschr.* **297**, 81 (1938).
- Joyet-Lavergne, Ph.* (keine Ortsangabe): Le glutathion du chondriome et du nucléole peut être mis en évidence par une nouvelle technique cytologique: La méthode des sels de cadmium. *Compt. rend. Soc. Biologie* **128**, 59 (1938).
- Karrer, P. und Keller, H.* (Zürich, Chem. Inst. d. Univ.): Eine kolorimetrische Bestimmung des Nicotinsäure-amids. *Helv. chim. Acta* **21**, 463 (1938).
- Kirk, Esben* (Med. Clinic B, Univ. of Copenhagen, Denmark): A study on *Kimmelstiel's* procedure for titrimetric cerebroside determination, with description of an improved technique. *Journ. biol. Chemistry* **123**, 613 (1938).
- Kirk, Esben* (ebenda): A micromethod for approximate estimation of lecithin, cephalin, ether insoluble phosphatide, and cerebrosides in plasma, red blood cells, and tissues. *Journ. biol. Chemistry* **123**, 623 (1938).
- Komarov, S. A.* (Dept. of Physiol., McGill Univ., Montreal, Canada): The partition of nitrogen in canine gastric juice. *Journ. Lab. clin. Med.* **23**, 822 (1938). Verschiedene Herstellungsweisen von Magensaftfraktionen, in denen nachher Mikrobestimmungen ausgeführt werden.
- Komatsu, Shigeru, Otsuka, Shikazo, Tanaka, Shozo und Suzuko Tasuo* (Laboratory of Biochemistry, Kyoto Imperial University): Biochemical studies on beer. *Journ. Soc. chem. Ind. Japan* **41**, 82 B (1938).
- Kraut, H. und Burger, H.* (Kais.-Wilh.-Inst. f. Arbeitsphysiol., Dortmund-Münster): Über die Spaltbarkeit von Tuberkelfett durch Lipasen. *Ztschr. physiol. Chem.* **253**, 105 (1938).
- Krebs, H. A. und Eggleston, L. V.* (Dept. of Biochemistry, Univ. of Sheffield, Engl.): The effect of insulin on oxidations in isolated muscle systems. *Biochemical Journ.* **32**, 913 (1938).
- Lemoigne, M., Monquillon, P. und Désveaux, R.* (vorgelegt von *Bertrand, G.*): Réduction de l'acide nitreux par la cystéine et le glutathion. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 947 (1938).
- Lévy, M. M. und Mignon, Suzanne* (mit Mlle. *Haffner*) (Paris): La répartition „in vitro“ du chlore entre plasma et globules rouges. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 145 (1938).
- Lugg, J. W. H.* (Dept. of Biochemistry, Imp. Coll. of Sci. a. Technol., South Kensington, London S. W. 7): Investigations of sources of error in the estimation of tyrosine and tryptophan in complex materials, which are associated with hydrolysis. *Biochemical Journ.* **32**, 775 (1938).
- Macheboeuf, M. und Tayeau, F.* (vorgelegt von *Bertrand, G.*): Sur l'état des lipides et du cholestérol dans le sérum sanguin; destruction de certaines cénapses lipéidoprotéidiques et libération de leurs substances lipéidiques par un savon. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 860 (1938).

- Macpherson, H. T.* und *Stewart, J.* (Moredun Inst., Animal Diseases Research Assoc., Gilmerton, Midlothian): The photometric estimation of cobalt. *Biochemical Journ.* **32**, 763 (1938).
- Mason, M. F.* (Physiol. Lab., Cambridge, Engl.): The manometric determination of amino-acids. *Biochemical Journ.* **32**, 719 (1938).
- Meunier, P.* und *Raoul, Y.* (vorgelegt von *Javillier, M.*): Vitamines A et caroténoides. Étude cinétique de la réaction de *Carr* et *Price*. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 1148 (1938).
- Meyerhof, O., Ohlmeyer, P.* und *Möhle, W.* (Inst. f. Physiol. am Kais.-Wilh.-Inst. f. med. Forschung, Heidelberg): Über die Koppelung zwischen Oxydoreduktion und Phosphatveresterung bei der anaeroben Kohlenhydratspaltung. *Ztschr. physiol. Chem.* **297**, 90 (1938).
- Meyerhof, O.* und *Schulz, W.* (ebenda): Eine neue Bestimmungsmethode der Phosphoglycerinsäure. *Biochem. Ztschr.* **297**, 60 (1938).
- Mouriquand, G., Tête, H.* und *Lavaud, J.* (keine Ortsangabe): Sur l'interprétation des dosages de l'acide ascorbique des surrénales. *Compt. rend. Soc. Biologie* **127**, 1500 (1938). Enthält eine geringfügige Modifikation der Methode von *Emmerie* und *van Eekelen*.
- Mourot, Gilberte* und *Hoffer, O.* (Inst. de Physiol. génér. de la Fac. des Sciences, Strasbourg): Dosage de l'arginine et de l'histidine. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 274 (1938). Größtenteils halbmikrochemisch.
- Paget, M.* und *Berger, R.* (Lab. de Chimie biol. de la Fac. libre de médecine et de pharmacie, Lille): Sur le dosage de l'allantoïne dans l'urine humaine et sur la réaction colorée de *Schryver-Fosse* qui en est à la base. Applications. *Compt. rend. Soc. Biologie* **127**, 1312 (1938).
- Paulais, R.* (vorgelegt von *Bertrand, G.*): Microdosage colorimétrique du fer. Application à l'analyse des substances biologiques. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 783 (1938).
- Perlmann, G.* (Biolog. Inst. of the Carlsberg Foundation, Copenhagen): On the preparation of crystallized egg albumin metaphosphate. *Biochemical Journ.* **32**, 931 (1938). 1 Mikrokristallbild.
- Pierce, J. A.* (Dept. of Pediatrics, the Johns Hopkins Univ., Harriet Lane Home for Invalid Children, the Johns Hopkins Hosp., Baltimore): The reaction of the epiphyseal cartilage in normal and rachitic rats. *Journ. biol. Chemistry* **124**, 115 (1938).
- Power, Marschelle H.* und *Wakefield, E. G.* (Div. of Biochemistry; Div. of Medicine; The Mayo Clinic, Rochester, Minn.): A volumetric benzidine method for the determination of inorganic and ethereal sulfate in serum. *Journ. biol. Chemistry* **123**, 665 (1938).
- Quastel, J. H.* und *Wheatley, A. H. M.* (Biochem. Lab., Cardiff City Mental Hosp.): Anaerobic oxidations. On ferricyanide as a reagent for the manometric investigation of dehydrogenase systems. *Biochemical Journ.* **32**, 936 (1938).
- Roe, J. H.* (Dept. of Biochemistry, School of Med., George Washington Univ., Washington, D. C.): The determination of vitamin C as furfural through the 2,4-dinitrophenylhydrazine derivative of dehydroascorbic

- acid, with studies by this method. *Journ. biol. Chemistry* **123**, CIII (1938).
- Roth, H.* (Landwirtsch. Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie A. G.): Die chemische Bestimmung des Vitamin B₁ (Aneurin) und der Cocarboxylase nebeneinander. *Biochem. Ztschr.* **297**, 52 (1938).
- Rousseau, É.* (vorgelegt von *Javillier, M.*): Mélanine fixée sur les complexes protéidiques non dialysables du sang et de l'urine des malades cancéreux. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 949 (1938).
- Schmidt, O.* (Inst. f. gerichtl. u. soziale Medizin der Univ. Bonn): Untersuchungen über das Hämoglobin-Methämoglobin-Redoxsystem. *Biochem. Ztschr.* **296**, 210 (1938).
- Schöberl, A. und Hornung, Th.* (Chem. Inst. d. Univ. Würzburg): Über die Einwirkung von Alkalien auf Cystin und Cystinderivate. Ein Beitrag zur Frage des labilen Schwefels in Eiweißstoffen. Hinweise auf die kolorimetrische Methode von *Schöberl* und *Ludwig*. *Liebigs Ann.* **534**, 210 (1938).
- Schube, P. G., Raskin, N. und Campbell, E.* (Pathol. Lab. of the Boston State Hosp., Boston): Cholesterolysis in the blood plasma of normal man. *Journ. Lab. clin. Med.* **23**, 711 (1938). Enthält eine Modifikation der Cholesterinbestimmung von *Bloor*.
- Schultz, A. S., Atkin, L. und Frey, C. N.* (The Fleischmann Laboratories Standard Brands Incorp., 810 Grand Concourse, New York): Influence of nicotinic acid on the fermentation method for vitamin B₁ determination. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 1515 (1938).
- Steussij, C. D.* (Lab. f. Med.-Vet. Chemie d. Reichsuniv. Utrecht): Über Kupferbestimmung in biologischem Material. *Biochem. Ztschr.* **296**, 353 (1938).
- Stotz, E., Sidwell, A. E. jun. und Hogness, T. R.* (George Herbert Jones Chem. Lab. of the Univ. of Chicago, Chicago): Spectrophotometric determination of the equilibria between oxidation-reduction systems; the potential of cytochrome C. *Journ. biol. Chemistry* **123**, CXIII (1938).
- Stotz, E., Sidwell, A. E. jun. und Hogness, T. R.* (ebenda): The spectrophotometric determination of the equilibrium in oxidation-reduction systems; the potential of cytochrome C. *Journ. biol. Chemistry* **124**, 11 (1938).
- Tauber, H.* (Research Laboratories, The McLeod Infirmary, Florence, South Carolina): Synthesis of co-carboxylase (vitamin B₁ pyrophosphate) from vitamin B₁. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 730 (1938).
- Thomas, J.* (Lab. de Biochimie du prof. *E. J. Bigwood*, Univ. de Bruxelles, Inst. Solvay de Physiol.): Contribution à l'étude des porphyrines en biologie et en pathologie. I. Genèse du noyau tétrapyrrolique. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 471 (1938).
- Thomas, L. E.* (Biochem. Lab., Stanford Univ., Calif.; Dept. of Biochem., Univ. of Missouri School of Med., Columbia): The stabilization of color in the determination of histidine by the diazo method and arginine by *Weber's* method (*Sakaguchi* reaction). *Journ. biol. Chemistry* **123**, CXXI (1938).

- Torrance, C. C.* (keine Ortsangabe): A method of determining ascorbic acid in skin. *Science* **87**, 332 (1938).
- Werle, E. und Flosdorf, K.* (Lab. der Chirurg. Klinik der Mediz. Akad., Düsseldorf): Zur Kenntnis der Chemie und Pharmakologie des Kallikreins. *Biochem. Ztschr.* **296**, 282 (1938).
- Werle, E. und Krautzun, K.* (ebenda): Über die Bildung von Histamin aus Histidin durch tierisches Gewebe. II. *Biochem. Ztschr.* **296**, 314 (1938). Versuche mit Mikromengen.
- Werle, E. und Marcus, A.* (ebenda): Die Anwendung der chromatographischen Adsorptionsmethode für die Reinigung des Kallikreins. *Biochem. Ztschr.* **296**, 275 (1938).
- Willstaedt, H. und With, T. K.* (Staatl. Vitamin-Labor., Kopenhagen): Über die chromatographische Adsorptionsanalyse kleiner Carotinoidmengen (Mikrochromatographie) mit besonderer Berücksichtigung der Carotinoide der Milch und des Serums. *Ztschr. physiol. Chem.* **253**, 40 (1938).
- Wolff, R.* (Lab. de chim. médicale, Fac. de médecine, Paris): Nouvelle technique de microdosage du magnésium dans le sérum sanguin par colorimétrie photoélectrique. *Compt. rend. Soc. Biologie* **127**, 1445 (1938).
- Wright, A. und Hawkins, W. B.* (Dept. of Pathol., The Univ. of Rochester School of Med. a. Dentistry, Rochester, N. Y.): Bile and blood plasma cholesterol, as influenced by blood destruction in normal and bile fistula dogs. *Journ. exper. Med.* **67**, 827 (1938). Enthält eine leicht modifizierte Bloorsche Methode zur Cholesterinbestimmung.

V. Medizinisch-chemische Methoden.¹

- Armentano, L., Hatz, E. B. und Rusznyák, St.* (Med. Klinik der kgl. ung. Franz Joseph-Univ.): Die Ausscheidung der Flavone im Harn. *Klin. Wchschr.* **17**, 739 (1938).
- Brdička, L.* (Inst. f. physik. Chem., Karl IV.-Univ., Prag): Études polarographiques des protéines du sérum et leur signification pour le diagnostic du cancer. *Compt. rend. Soc. Biologie* **128**, 54 (1938).
- Dumazert, Chr. und Marcelet, Y.* (Lab. André Roche, Service de chim. biol. de la Fac. de Médecine et de Pharmacie, Marseille): Sur un nouveau catalyseur de minéralisation en vue du dosage de l'azote par la méthode de *Kjeldahl*. I. Application au dosage de l'azote dans les protéines, les poudres d'organes, les fèces. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 201 (1938).
- Dumazert, Chr. und Marcelet, Y.* (ebenda): Sur un nouveau catalyseur de minéralisation en vue du dosage de l'azote par la méthode de *Kjeldahl*. II. Dosage de l'azote total urinaire et „reste azoté“ de *W. Mestrezat* et *P. Janet*. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 212 (1938).

¹ *Durchgesehen werden:* Wien. klin. Wchschr.; Wien. med. Wchschr.; Klin. Wchschr.; Münch. med. Wchschr.; Dtsch. med. Wchschr.; alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter VI, VII, VIII, IX.

- Exton, W. G. und Rose, A. R.* (Lab. and Longevity Service of the Prudential Insurance Comp. of America, Newark): Chlorides in biological fluids. *Journ. biol. Chemistry* **123**, XXXV (1938).
- Guillaumin, Ch.-O.* (Paris): A propos du microdosage de l'urée sanguine par gazométrie à l'hypobromite. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 159 (1938).
- Heilmeyer, L.* (Med. Univ.-Klinik, Jena): Über eine Reaktion des Bilirubins mit konzentrierter Salzsäure und ihre Anwendung zur Bilirubinbestimmung im Blutserum. *Biochem. Ztschr.* **296**, 383 (1938).
- Herbert, Freda K.* (Pathol. Dept. of the Medical School, King's Coll.: Roy. Victoria Infirmary, Newcastle-upon-Tyne): The determination of fructose in blood. *Biochemical Journ.* **32**, 815 (1938).
- Holmes, F. E. und Cullen, G. E.* (Children's Hosp. Research Foundation a. Dept. of Pediatrics, Coll. of Med., Univ. of Cincinnati): A method for the extraction of cholesterol from blood. *Journ. biol. Chemistry* **123**, LX (1938).
- Joseph, N. R. und Stadie, W. C.* (Laboratories of the Dept. of Research Med., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia): The simultaneous micro-determination of the total base and chloride of serum by electro dialysis. *Journ. biol. Chemistry* **123**, LXV (1938).
- Jourdonais, L. F.* (Evanston, Ill.): Standardization of the *Folin-Malmros* micro blood sugar method for capillary and venous blood and its adaption to the photoelectric photometer. *Journ. Lab. clin. Med.* **23**, 847 (1938).
- Kaiser, F. J.* (Utrecht, Pharmakologisches Laboratorium der Reichsuniversität): Methode zur Bestimmung des Chiningehaltes im Blut. *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **57**, 117 (1938).
- Kohn, R. und Watrous, R. M.* (Depts. of Pharmacol. a. Clin. Research, The Abbott Laboratories, North Chicago): Inhibition of the benzidine blood test by ascorbic acid. *Journ. biol. Chemistry* **124**, 163 (1938).
- Krainick, H. G.* (Forschungsinst. f. Diabetes des Deutschen Diabetikerheims Garz auf Rügen): Bestimmung des Lipoidphosphors in kleinen Blutmengen. *Klin. Wchschr.* **17**, 706 (1938).
- Lepkovsky, S.* (Div. of Poultry Husbandry, Coll. of Agriculture, Univ. of California, Berkeley): The isolation of factor one in crystalline form. *Journ. biol. Chemistry* **124**, 125 (1938). Mikrokristallbilder.
- McClendon, J. F. und Bratton, A. C.* (mit *White, R. V. und Foster, W. C.*) (Lab. of Physiol. Chem., Univ. of Minnesota Med. School, Minneapolis): A new method for determination of iodine in five cubic centimeters of blood or other biological material. *Journ. biol. Chemistry* **123**, 699 (1938).
- McClendon, J. F. und Rice, C. O.* (mit *White, R. F. und Foster, W. C.*) (ebenda): Blood iodine by the *McClendon-Bratton* method. *Journ. biol. Chemistry* **123**, LXXXI (1938).

- Melnick, D.* und *Field, H. jun.* (Dept. of Internal Med., Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich.): Studies on the chemical determination of vitamin B₁. *Journ. biol. Chemistry* **123**, LXXXIII (1938).
- Minibeck, H.* (II. med. Abt. des Krankenhauses Wieden, Wien): Beiträge zur quantitativen fluoreszenzphotometrischen Mikroanalyse. II. Mitteilung: Eine Methode zur Bestimmung der Gallensäuren im Serum und in serösen Flüssigkeiten mit dem „Fluoroquant“. *Biochem. Ztschr.* **297**, 29 (1938).
- Minibeck, H.* (ebenda): Beiträge zur quantitativen fluoreszenzphotometrischen Mikroanalyse. III. Mitteilung: Eine Methode zur Bestimmung der Gallensäuren im Harn. *Biochem. Ztschr.* **297**, 40 (1938).
- Obermer, E.* und *Milton, R.* (14a, Manchester Square, London, W. 1): Further notes on a new colorimetric technique for the estimation of urea in urine. *Analyst* **63**, 423 (1938).
- Policard, A., Ferrand, M.* und *Arnold, E.* (Lab. du Sanatorium Valesia, Montana-sur-Sierre, Schweiz): Remarques sur le dosage de l'acide ascorbique par la méthode au bleu de méthylène de *E. Martini* et *A. Bonsignore*. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 165 (1938).
- Sartory, A., Meyer, J.* und *Waeldele, J.* (keine Ortsangabe): Contribution à l'étude d'une violacéine obtenue à l'état cristallisé et provenant d'un bacille violet isolé du pus d'un abcès dentaire. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 950 (1938).
- Smith, H. W., Goldring, W.* und *Chasis, H.* (Depts. of Physiol. a. Med., New York Univ. Coll. of Medicine, and the Third [New York Univ.] Medical Division of Bellevue Hosp., New York City): The measurement of the tubular excretory mass, effective blood flow and filtration rate in the normal human kidney. *Journ. clin. Invest.* **17**, 263 (1938). Enthält modifizierte und neue Mikromethoden.
- Strickler, H. S.* und *Wilson, D. A.* (Research Lab. of the Elizabeth Steel Magee Hosp. a. the Dept. of Physiol. Chem., School of Med., Univ. of Pittsburgh): The determination of blood iodine. *Journ. biol. Chemistry* **123**, CVIII (1938).
- Townsend, St. R.* (Renal Vascular Clinic of the Peter Bent Brigham Hosp.; Dept. of Medicine, Harvard Medical School; beide in Boston, Mass.): Hyperindicanemia in renal insufficiency and the significance of the diazo reaction. *Journ. Lab. clin. Med.* **23**, 809 (1938).
- van Eekelen, M.* und *Heinemann, M.* (Lab. of Hygiene, Univ. of Utrecht, Holland): Critical remarks on the determination of urinary excretion of ascorbic acid. *Journ. clin. Invest.* **17**, 293 (1938).
- Vilter, S. P., Spies, T. D.* und *Mathews, A. P.* (Depts. of Biochem. and Medicine, Univ. of Cincinnati): The absence of nicotinic acid in the urine of pellagrins and a method for its quantitative estimation. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 731 (1938).
- Waldschmidt-Leitz, E.* (Chem. Lab. d. Deutsch. Univ., Prag): Über diagnostisch verwertbare Veränderungen im Serum bei Krebs. *Angew. Chem.* **51**, 324 (1938).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.¹

- Brandrup, W.* (Kronenapotheke, Cottbus): Über die Anwendung einiger physikalischer Methoden im Laboratorium der Apotheke (Rückblick und Ausblick). *Pharmaz. Zentralhalle* **79**, 329 (1938).
- Deckert, W.* (Hyg. Staatsinst., Hamburg): Über die nephelometrische Morphinbestimmung mit Vanadinmolybdänsäure. *Ztschr. analyt. Chem.* **112**, 241 (1938).
- Fabre, R.* und *Kahane, E.* (mit [Vorname fehlt] *Georgiades*; Lab. de Toxicol. de la Fac. de Pharmacie, Paris): Dosage de l'alcool dans la salive. Son importance en médecine légale et en médecine du travail. *Journ. Pharmac. Chim.* [8], **27**, 426 (1938).
- Harger, R. N., Johnson, St. L.* und *Bridwell, E. G.* (Dept. of Biochem. a. Pharmacol., Indiana Univ. School of Med., Indianapolis): Detection and estimation of methanol, with results in human cases of methanol poisoning. *Journ. biol. Chemistry* **123**, 1 (1938).
- How, A. E.* (Dept. of Ophthalmology, The Oscar Johnson Inst. of the Washington Univ. Medical School, St. Louis, Mo.): Microdetermination of arsenic. *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 226 (1938).
- Oberst, F. W.* (Lab. of the U. S. Public Health Service Hosp., Lexington, Kentucky): The determination of morphine in the urine of drug addicts. *Journ. biol. Chemistry* **123**, LXXXIX (1938).
- Paul, W.* (Pharmazeut. Inst. d. Univ. Erlangen): Über einen neuen Nachweis des Fluors in der toxikologischen Analyse. *Pharmaz. Zentralhalle* **79**, 332 (1938).
- Schmitt, Frida* und *Basse, W.* (Med. Univ.-Klinik Göttingen): Quantitative Bleibestimmung in biologischem Material: Modifizierte Dithizonmethode. *Arch. exp. Pathol. Pharmacol.* **189**, 169 (1938).
- Slotta, K. H.* und *Forster, W.* (Chem. Abt. des Instituto Butantan, São Paulo, Brasilien): Schlangengifte. IV. Mitteilung: Quantitative Bestimmung der schwefelhaltigen Bausteine. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **71**, 1082 (1938). Halbmikropräparativ und -analytisch.
- Slotta, K. H.* und *Fraenkel-Conrat, H. L.* (ebenda): Schlangengifte. III. Mitteilung: Reinigung und Kristallisation des Klapperschlängengiftes. *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **71**, 1076 (1938). Mikrokristallbilder.
- Steinbrück, R.* (Berlin): Quantitative Bestimmung von Veronal im Harn. *Pharmaz. Zentralhalle* **79**, 309 (1938).
- Van Arkel, C. G.* (Labor. voor Artsenijbereidkunde der Universiteit van Amsterdam): Quantitatieve bepaling van kleine hoeveelheden kinine en cinchonidine met behulp van absorptiespectra. *Pharmac. Weekbl.* **75**, 485 (1938).
- Van Zyp, C.* (keine Ortsangabe): Mikroskopische identificatie van sulfanilamide. *Pharmac. Weekbl.* **75**, 585 (1938).
- Vignoli* und *Savelli* (Vornamen nicht angegeben; keine Ortsangabe): Microdosage du sélénium en toxicologie. *Journ. Pharmac. Chim.* [8] **27**, 437 (1938).

¹ *Durchgesehen werden:* *Arch. Pharmaz.*; *Pharmaz. Zentralhalle*; *Pharmac. Weekbl.*; siehe außerdem sinngemäß unter I, II, IV, VI, VII.

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.¹

- Basu, K. P. und Nath, M. C.* (Biochemistry Section, Chem. Laboratories, Dacca Univ.): Organic acid-Fe complex as a disturbing factor in the titrimetric estimation of ascorbic acid. Journ. Indian chem. Soc. **15**, 133 (1938).
- Buxton, L. O. und Dombrow, B. A.* (National Oil Products Co., Harrison, N. J.): The carotenoids in forage. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 262 (1938).
- De Prado, L.* (Oficina Química Nacional de la Capital, Buenos Aires): Valoración del cobre y del hierro en algunos mostos y vinos argentinos. Industria y Química **2**, 67 (1937).
- Eberz, W. F., Lamb, F. C. und Lachele, C. E.* (National Cannery Assoc. Research Lab., Western Branch, San Francisco, Calif.): Determination of fluorine spray residue on tomatoes. Ind. engin. Chem., Analyt. Ed. **10**, 259 (1938).
- Endres, G. und Kaufmann, L.* (Chem. Lab. d. Bayr. Akad. Wiss. München; Chem. Staatsinst. d. Univ. Hamburg): Zur Kenntnis der stickstoff-assimilierenden Bakterien. III. Über die Nitrit- und Nitratassimilation des Azotobakt. Liebigs Ann. **535**, 1 (1938).
- Ezell, B. D. und Gerhardt, F.* (Divis. of Fruit a. Vegetable Crops and Diseases, Bureau of Plant Industry, U. S. Dept. of Agric., Washington, D. C.): Respiration and oxidase and catalase activity of apple and pear fruits. Journ. agricult. Res. **56**, 365 (1938). Angaben über Vorbereitung der Proben zur Atmungs- und Enzymbestimmung.
- Fujita, Akiy und Sakamoto, Toshima* (Biochem. Lab. des Kitasato-Inst., Tokio): Über die spektrophotometrische Bestimmung des Vitamins C. Zugleich eine Prüfung der kolorimetrischen Bestimmung des Vitamins C nach Fujita und Ebihara. Biochem. Ztschr. **297**, 10 (1938).
- Hoeke, F.* ('s Gravenhage, Rijksbureau voor Onderzoek van Handelswaren): Enkele reacties op bourbonal ter onderscheiding van vanilline. Chem. Weekbl. **35**, 316 (1938). Enthält auch Mikrokristallbilder.
- Hoeke, F.* (ebenda) Enkele reacties op bourbonal ter onderscheiding van vanilline. Chem. Weekbl. **35**, 364 (1938). Berichtigungen.
- Jacobsen, A. P.* (Physiol. Inst. d. Norw. Veterinärhøjsk., Oslo): Drei Mikromethoden in der Milchanalyse. Skand. Arch. Physiol. **79**, 87 (1938).
- Joyet-Lavergne, Ph.* (keine Ortsangabe): Le glutathion du chondriome et du nucléole peut être mis en évidence par une nouvelle technique cytologique: La méthode des sels de cadmium. Compt. rend. Soc. Biologie **128**, 59 (1938).
- Kisser, J. und Lohwag, K.* (Lehrkanzel f. Botanik d. Hochschule f. Boden-

¹ Durchgesehen werden vor allem: Mikrochemie; Angew. Chem.; Chem.-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Ztschr. analyt. Chem.; Analyst; Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.; Chem. Weekbl.; Ztschr. Unters. Lebensmittel; Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten III, IV.

- kultur in Wien): Kritische Betrachtungen über die von *G. Friesen* empfohlene Holzreaktion. *Mikrochemie* **24**, 179 (1938).
- Macpherson, H. T.* und *Stewart, J.* (Moredun Inst., Animal Diseases Research Assoc., Gilmerton, Midlothian): The photometric estimation of cobalt. *Biochemical Journ.* **32**, 763 (1938).
- Marshall, C. R.* und *Norman, A. G.* (Biochemistry Section, Rothamsted Experimental Station, Harpenden, Herts.): The analysis of mixtures of glucose and fructose with special reference to honey. *Analyst* **63**, 315 (1938).
- Michel-Durand, E.* (keine Ortsangabe): Sur le métabolisme du phosphore dans le *Sterigmatocystis nigra*. *Bull. Soc. Chim. biol.* **20**, 399 (1938).
- Michel-Durand, E.* (keine Ortsangabe): Sur une nouvelle méthode de séparation et de dosage de la phytine. *Bull. Soc. Chim. biol.* **123**, 413 (1938).
- Mirimanoff, A.* (vorgelegt von *Guilliermond, A.*): Vitamine C et chlorophylle. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 766 (1938).
- Mirimanoff, A.* (vorgelegt von *Guilliermond, A.*): Acide ascorbique et pigments caroténoïdes. Significations de la réaction de *Molisch* et essai de localisation de l'acide ascorbique. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 1038 (1938).
- Niederl, J. B.* und *Brenner, M. W.* (Chem. Lab. of the Washington Square Coll., New York Univ., New York City): A micro method for the identification and estimation of ethylene in ripening fruits. *Mikrochemie* **24**, 134 (1938).
- Rathje, W.* (Inst. f. Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie der Univ. Berlin): Eine neue titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure. *Angew. Chem.* **51**, 256 (1938).
- Stevens, J. W.* (California Fruit Growers Exchange Research Dept., Ontario, Calif.): Estimation of ascorbic acid in citrus juices. *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 269 (1938).
- Tellmann, E.* und *Frehdén, O.* (Landw.-chem. Bundesversuchsanstalt, Wien; Pharmakognost. Inst. d. Univ. Wien): Biogene Elemente in der Milch. *Mikrochemie* **24**, 192 (1938). Übersicht.
- Willstaedt, H.* und *With, T. K.* (Staatl. Vitaminlabor., Kopenhagen): Über die quantitative chemische Bestimmung von Carotinoiden und Vitamin A in Milch. *Ztschr. physiol. Chem.* **253**, 133 (1938).
- Yamafuji, K., Fujii, M.* und *Nishioeda, M.* (Inst. f. Biochemie am Kais. Inst. f. Zuckerforschung, Tainan, Japan): Über biologische Wasserzersetzung. *Biochem. Ztschr.* **296**, 348 (1938).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).¹

- Balz, G.* (Stuttgart, Robert Bosch G. m. b. H., Abt. Stoffentwicklung): Über die spektrographische Bestimmung kleiner Gehalte von Ag, As,

¹ *Durchgesehen werden vor allem:* *Mikrochemie*; *Angew. Chem.*; *Chem.-Ztg.*; *Österr. Chemiker-Ztg.*; *Ztschr. analyt. Chem.*; *Analyst*; *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.*; *Chem. Weekbl.*; *Journ. Soc. chem. Ind. Japan*; siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und Abschnitt IX.

- Bi, Cu und Sb in Blei (Schnellverfahren). *Angew. Chem.* **51**, 365 (1938).
- Beet, A. E.* und *Belcher, R.* (Dept. of Fuel Technology, The Univ. of Sheffield, Engl.): An improved micro-*Kjeldahl* method for the determination of nitrogen in coals. *Mikrochemie* **24**, 145 (1938).
- Berl, E., Rueff, G.* und *Carpenter, Ch.* (Carnegie Inst. of Technology, Pittsburgh, Pa.): Stabilization and stability tests of cellulose nitrates. *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 219 (1938).
- Bertrand, G.* (Paris): Recherches sur la présence et la répartition du bore dans les gisements de sels potassiques d'Alsace. *Bull. Soc. chim. France* [5] **5**, 69 (1938).
- Breazeale, E. L.* und *Greene, R. A.* (Arizona State Labor., Tucson): The microdetermination of calcium in water. *Journ. Lab. clin. Med.* **23**, 845 (1938).
- Brodskij, A. I., Skarre, O. K., Sluzjka, M. M.* und *Doncova, E. I.* (Inst. f. physik. Chem. d. Akad. Wiss. d. Ukr. SSR., Kiew): Isotope Zusammensetzung des Schnees und des Wassers von Bergflüssen. *Ber. Inst. physik. Chem. (ukr.)* **9**, 49 (1938).
- Butenko, G. O.* und *Heller, B. A.* (ebenda): Bestimmung kleiner Eisenmengen mit Chinaldinsäure. *Ber. Inst. physik. Chem. (ukr.)* **9**, 109 (1938).
- Doyle, A. L.* und *Hadley, W. H.* (Research Laboratories, Warrington, Lancs.): The determination of combined nitrogen in aluminium. *Analyst* **63**, 426 (1938).
- Fabre, R.* und *Kahane, E.* (mit [Vorname fehlt] *Georgiades*) (Lab. de Toxicol. de la Fac. de Pharmacie, Paris): Dosage de l'alcool dans la salive. Son importance en médecine légale et en médecine du travail. *Journ. Pharmac. Chim.* [8] **27**, 426 (1938).
- Glazunov, A.* (Montanist. Hochsch., Příbram, ČSR.): Anodische Auflösung als Methode der mikrochemischen Analyse. *Österr. Chemiker-Ztg.* **41**, 217 (1938).
- Lassieur, A.* (vorgelegt von *Delépine, M.*): Méthode de dosage du gaz carbonique basée sur la conductibilité électrique des solutions de baryte. *Compt. rend. Acad. Sciences* **206**, 606 (1938). Zum Teil Halbmikromethode.
- Macpherson, H. T.* und *Stewart, J.* (Moredun Inst., Animal Diseases Research Assoc., Gilmerton, Midlothian): The photometric estimation of cobalt. *Biochemical Journ.* **32**, 763 (1938).
- Matthews, Janet W.* (Imperial Coll., London): Sammeln und Untersuchung von gesundheitsschädlichem Staub unter besonderer Berücksichtigung der Silicosis. *Österr. Chemiker-Ztg.* **41**, 173 (1938).
- Rathje, W.* (Inst. f. Pflanzenernährungslehre und Bodenbiologie d. Univ. Berlin): Eine neue titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure. *Angew. Chem.* **51**, 256 (1938).
- Schaltegger, H.* (Aarau, Privatlabor. von *H. A. Roos*): Eine titrimetrische Methode zur Gipsbestimmung im Zement. *Helv. chim. Acta* **21**, 180 (1938). Endbestimmung halbmikrochemisch.

- Thornhill, R. S. und Evans, U. R.* (Metallurgical Laboratories, Cambridge, Engl.): The electrochemistry of the rusting process along a scratch line on iron. *Journ. chem. Soc. London* **1938**, 614.
- Wagenaar, G. H.* (Rotterdam): Over formaldoxime als kleurreagens op eenige metalen. Manganbepaling in water en ijzer. *Pharmac. Weekbl.* **75**, 641 (1938).
- Zanjko, A. M. und Bursuk, O. J.* (Inst. f. physik. Chem. d. Akad. Wiss. d. Ukr. SSR., Kiev): Kupferbestimmung in Gußeisen und Stählen durch Dibromoxychinolin. *Ber. Inst. physik. Chem. (ukr.)* **9**, 89 (1938).
- Zanjko, A. M. und Bursuk, O. J.* (ebenda): Kupferbestimmung in Gußeisen und Stählen mit Chinaldinsäure. *Ber. Inst. physik. Chem. (ukr.)* **9**, 99 (1938).

IX. Apparative Behelfe.¹

- Bills, Ch. E. und Wallenmeyer, J. C.* (Research Lab., Mead Johnson and Comp., Evansville, Indiana): A photoelectric photometer for vitamin A determination. *Journ. biol. Chemistry* **123**, XI (1938).
- Britzke, E. V. und Hoffmann, E.* (Techn. Abt. d. Akad. Wiss., Moskau): Das Molekulargewicht des Phosphorpentoxids zwischen 670 und 1100° C. *Monatsh. Chem.* **71**, 317 (1938). Beschreibt eine Vorrichtung zur Herstellung von Halbmikroeinwaagen von Phosphorpentoxid.
- Edwards, A. E. und Otto, C. E.* (Univ. of Maine, Orono, Maine): A micro-refractometer of simple design. *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.* **10**, 225 (1938).
- Harrison, G. A.* (Lab. of Chem. Pathol., St. Bartholomew's Hosp., London): An apparatus for viewing varying thicknesses of a solution with a direct-vision spectroscope. *Biochemical Journ.* **32**, 933 (1938).
- Hoffmann, K.* (Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig): Über eine neue Lichtquelle für die Ultramikroskopie, die Hg-Höchstdrucklampe. *Kolloid-Ztschr.* **83**, 9 (1938). Mikrophotographien.
- Kauko, Yrjö und Knappsberg, Laina* (Propädeutisch-chemisches Laboratorium, Institut der Universität Helsinki): Die Glaselektrode für p_H -Messungen in kleinen Lösungsmittelmengen. *Ztschr. Elektrochem.* **44**, 261 (1938).
- Loebe, W. W. und Kühn, R.* (keine Ortsangabe): Betriebsfeinwaage bis zu 0,1 mg Höchstbelastung. *Ztschr. Instrumentenkunde* **58**, 81 (1938); durch: *Die chemische Fabrik* **11**, 245 (1938).
- Marberg, C. M.* (Otho S. A. Sprague Memorial Inst. and the Dept. of Pathol., The Univ. of Chicago, Chicago, Ill.): A semi micro sublimation apparatus. *Journ. Amer. chem. Soc.* **60**, 1509 (1938).
- Yagoda, H.* (540 West 123^d Str., New York City): Semiquantitative Tüpfelproben durch Begrenzung der Reaktionsfläche. *Mikrochemie* **24**, 117 (1938).

¹ Durchgesehen werden vor allem: *Angew. Chem.*; *Chem.-Ztg.*; *Ztschr. analyt. Chem.*; *Analyst*; *Ind. engin. Chem., Analyt. Ed.*; *Journ. Lab. clin. Med.*; siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Buchbesprechungen.

Max Haitinger: Fluoreszenzmikroskopie. Ihre Anwendung in der Histologie und Chemie. VIII, 108 S. Mit 36 Abbildungen und 4 Tafeln. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. Kart. RM 10,80.

Der bekannte Lumineszenzforscher gibt in seinem neuen Buche eine wertvolle Zusammenfassung der Ergebnisse seiner eigenen methodischen Studien und überdies eine reichhaltige Übersicht über die Forschungsarbeiten anderer auf dem Gebiete der Fluoreszenzmikroskopie.

Nach einer allgemeinen Einführung werden in 9 Kapiteln das Fluoreszenzmikroskop, die Vor- und Nachbehandlung histologischer Objekte für fluoreszenzmikroskopische Beobachtungen, die Beobachtung der Eigenfluoreszenz an pflanzlichen und tierischen Objekten, die künstlich mit Hilfe von Fluorochromen erzeugte „sekundäre“ Fluoreszenz an organischen Objekten, die fluoreszenzmikroskopische Untersuchung an chemischen und technischen Produkten und schließlich die Verfolgung biologischer Vorgänge am lebenden Organismus mit Hilfe des Fluoreszenzmikroskops besprochen. Die Vorteile der Fluorochromierungsmethode — rasches Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen — geben dem ärztlichen Forscher ein neues, wertvolles Werkzeug in die Hand, welches bereits zu sehr schönen Erfolgen geführt hat. Es soll hier besonders der histochemische Nachweis von Plasmaeiweiß durch Fluorochromierung nach *M. Haitinger* hervorgehoben werden.

Aus dem referierenden Inhalt seien besonders die Versuche mit Bakterien angeführt, wobei das Fluorochromierungsverfahren zu sehr schönen Ergebnissen wie bei den Versuchen von *F. Gerlach* betreffend die Sichtbarmachung von Elementarkörperchen bei Krebskarzinomen geführt hat. Im Anschluß daran erscheint dem Referenten der Vorschlag des Autors, eine vereinfachte Methode zur Erkennung von Bodenbakterien zu entwickeln, für die Bodenkunde sehr bedeutungsvoll zu sein.

Die Anwendung der Fluoreszenzmikroskopie bei der Untersuchung in Chemie und Technik ist in einem staunenswerten Anstieg begriffen, so daß bei einer Neuauflage des Buches sicher neue Gebiete erschlossen sein werden.

Eine Tabelle der wichtigsten Fluorochrome vervollständigt den Inhalt des interessanten Buches, welches außerdem 4 originelle Farbtafeln nach Farbskizzen des akademischen Malers *K. Fousek* enthält, die viel besser als Photos wirken.
H. Haberlandt-Wien.

C. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovskiy, N. Strafford: Tables of reagents for inorganic analysis (Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale). XXIV, 409 S. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. Gbd. RM. 36.—.

Die „Internationale Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien“ der Internationalen Union für Chemie tritt schon nach den we-

nigen Jahren ihres Bestandes mit diesem ersten Bericht an die Öffentlichkeit. Es handelt sich um ein in englischer, deutscher und französischer Sprache abgefaßtes Tabellenwerk. Für 58 Kationen und 38 Anionen sind mit großer Sorgfalt von den Mitgliedern der genannten Kommission und einigen Mitarbeitern in möglichster Vollständigkeit die anwendbaren Reagenzien zusammengefaßt worden, wobei nur allgemein bekannte Gruppenreagenzien und Reagenzien von offenkundiger Unbrauchbarkeit fortgelassen sind. Auch spektroskopische Methoden, Flammenfärbungen und Anreicherungsverfahren fallen nicht in den Rahmen dieser Darstellung. Wie die Verfasser angeben, handelt es sich bei den neu aufgefundenen Reagenzien im wesentlichen um eine Ausschöpfung der zwischen 1910 und 1936 erschienenen Literaturangaben, vorerst ohne experimentelle Nachprüfung, jedoch unter gelegentlicher Heranziehung der besonderen Erfahrungen der einzelnen Kommissionsmitglieder. Daß das Werk naturgemäß und zugestandenermaßen einen etwas subjektiven Charakter hat, ist in Anbetracht der umfangreichen Kenntnisse der Verfasser, die bei der Bearbeitung des Gebietes der modernen qualitativen Analyse an vorderster Stelle gestanden haben, nicht als Fehler zu werten. Auch gelegentliche widersprechende Angaben des Originalschrifttums werden dem Leser nicht vorenthalten, um ihm ein genaues Bild über den Zuverlässigkeitsgrad der Reaktionen zu vermitteln. Daß im Vorwort in klarer Weise alle Einschränkungen der bisher auf diesem Gebiete gewonnenen Sicherheit dargestellt sind, erhöht den Wert des Buches insbesondere deshalb, weil dadurch dem auf diesem Gebiete interessierten Forscher wichtige Hinweise zu eigener fördernder Arbeit geboten werden.

Die tabellarische Anordnung der Reaktionen ist nach Kationen bzw. Anionen in der nachstehenden Reihenfolge getroffen: Fällungsreaktionen, Farbreaktionen, katalytische Reaktionen (unter Berücksichtigung der Übergangsfälle), schließlich Reaktionen, die in keine der genannten drei Gruppen fallen. Innerhalb dieser Gruppen werden zuerst die anorganischen, hierauf die heute schon in außerordentlich großer Zahl bekannten organischen Reagenzien behandelt. Ein geschickt gewähltes System von Symbolen und Abkürzungen ermöglicht die Unterbringung eines riesigen Tatsachenmaterials unter sparsamster Raumausnutzung. Die Tabellen bringen jedoch keine genaueren Ausführungsvorschriften, bezüglich deren die überall angegebene Originalliteratur einzusehen ist.

Dieses Buch stellt den dankenswerten ersten Versuch dar, Ordnung in ein Gebiet zu bringen, auf dem ein so andauerndes und starkes Anschwellen des Tatsachenmaterials zu verzeichnen ist, daß die Gefahr einer gewissen Verwirrung besteht, die Nichtspezialisten davon abhalten könnte, sich mancher wertvollen Reaktion zu bedienen. Das Tabellenwerk wird vielen Fachgenossen als Führer dienen und man darf den angekündigten späteren Berichten der Kommission über die geplanten experimentellen Untersuchungen zur weiteren Klärung vieler Fragen erwartungsvoll entgegensehen.

F. Hecht-Wien.

F. Feigl: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. XII, 554 S. Mit 27 Abb. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1938. Gbd. RM 30.—.

Das Buch des bekannten Fachmannes auf dem Gebiete der Anwendung organischer Reagenzien in der analytischen Chemie, auf dessen Forschungen hauptsächlich die heutige allgemeine Verbreitung der Tüpfelanalyse zurückgeht, ist nunmehr in der 3. Auflage erschienen. Abgesehen von den stets

kleiner werdenden Zwischenräumen der einzelnen Auflagen beweist auch die stetige Vermehrung des Inhaltes die zunehmende Bedeutung der in dem Buch behandelten Methoden. Der Umfang ist nur um 41 Seiten vermehrt worden, dennoch enthält die jetzige Auflage wieder zahlreiche Ergänzungen und Verbesserungen, deren Aufnahme durch sparsamste Raumaussnützung und straffe Darstellung gelungen ist. Es erscheint nicht möglich, hier eine vollständige Übersicht über den reichen Inhalt zu geben. Es sei nur erwähnt, daß der theoretische Teil um Grundlegendes, wie z. B. das wichtige Kapitel „Fluoreszenzanalyse und Tüpfelreaktionen“, erweitert wurde. Viele Literaturhinweise ergänzen den Text. Papier und drucktechnische Ausstattung sind bester Art, insbesondere erhöht eine geschickte Auswahl in der Anwendung verschiedener Schrifttypen die Übersichtlichkeit in hohem Maße.

Wie die vorhergegangenen, so trägt auch die neue Auflage wesentlich dazu bei, daß die moderne analytische Chemie die „Tüpfelanalyse“ in den Bereich ihres anerkannten Besitztums aufnehmen muß. Das Werk ist ebenso auch für den quantitativen Mikroanalytiker von Bedeutung, da er eine Reihe wertvoller Anregungen für seine Arbeit darin findet.

F. Hecht-Wien.

W. D. Treadwell: Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse. Gravimetrie, Elektroanalyse, Probierkunde der Edelmetalle und Gasanalyse. XII, 284 S. Mit 126 Abb. Leipzig u. Wien: F. Deuticke. 1938. Gbd. RM 12.—.

Das vorliegende Werk bringt auf weniger als 300 Seiten ein umfangreiches analytisches Tatsachenmaterial und ist nach der Art seiner Darstellung für den schon vorgeschrittenen Analytiker bestimmt. Die Bewältigung des reichen Inhaltes ist dadurch möglich geworden, daß neben der Verwendung vieler wertvoller Tabellen die einzelnen Vorschriften durch Anführung nur der wesentlichsten Angaben auf einen möglichst knappen Raum eingeschränkt worden sind, was für den erfahrenen Analytiker in der Mehrzahl der Fälle ausreichen dürfte. Dem entspricht auch die Darstellung des technisch-methodischen Teiles, die durch viele klare Abbildungen unterstützt wird. Der Leser erfährt darin das Wesentlichste über die Vorbereitungen und das Vorgehen bei der Analyse sowie über die Herstellung und Reinheitsprüfung der wichtigsten Reagenzien. Es folgt eine Übersicht über die Fällungs- und gravimetrischen Bestimmungsformen der wichtigsten Kationen und Anionen, wobei auch viele Bestimmungen und Trennungen seltenerer Elemente Erwähnung finden. Der nächste Abschnitt behandelt die Elektroanalyse. Hierauf folgt einiges über die Probierkunde der Edelmetalle und ihrer Legierungen. Ein ziemlich breiter Raum ist sodann den einzelnen Bestimmungen und Trennungen der Anionen gewidmet, worauf sich weitere Kapitel über Destillationstrennungen, organische Elementaranalyse, Gasanalyse (einschließlich Mikrogasanalyse) anschließen. Bestimmungs- und Nachweismethoden wichtiger Gase, eine Faktorentabelle zur Berechnung der Analysen, endlich Logarithmen und Antilogarithmen setzen den Band fort.

Den vielen Vorzügen des Buches stehen einige kleinere Mängel entgegen. Wenngleich die Aufnahme der wichtigsten Bestimmungsmethoden mit Hilfe von organischen Fällungsmitteln den modernen Geist des Werkes zeigt, würde vielleicht gerade dieses Kapitel kleinere Verbesserungen und möglichst kritische Sichtung erfordern. In der Tabelle 12, die eine Übersicht über die wichtigsten Fällungs- und Bestimmungsformen der Kationen und Anionen gibt, dürfte beim Uran die (übrigens später erwähnte) Bestimmung als Oxichinolat nicht verschwiegen werden, da sie in der analytischen Chemie der

Uranerze bereits eine ganz wesentliche Rolle spielt. Schwer verständlich ist auch, warum bei einigen Oxychinolatmethoden, z. B. bei der Anführung der Uranbestimmung auf S. 63, die Literaturangaben fehlen, wie überhaupt dem Bedürfnis nach Raumersparnis nicht die Mehrzahl der Literaturhinweise zum Opfer fallen dürfte, da ihre Benützung manchmal nicht zu umgehen sein wird. Die Bestimmung des Thoriums als $\text{Th}(\text{Oxin})_4$ gehört einem überwundenen Stadium an, da ihr die Bestimmung als $\text{Th}(\text{Oxin})_5$ weitaus vorzuziehen ist. Infolgedessen wäre auch der Umrechnungsfaktor in der Tabelle der Faktoren (S. 265) auszutauschen. Bei der Kobaltbestimmung vermißt man die Bestimmung mit α -Nitro- β -naphthol, die Vorzüge gegenüber derjenigen mit α -Nitroso- β -naphthol aufweist. Auf S. 66 und 77 ist angegeben, daß UO_2 mit Kupferron fällbar ist. Im allgemeinen versteht man unter UO_2 das Uranylon UO_2 . Falls dieses auch hier gemeint ist, ist die Angabe der Fällbarkeit mit Kupferron falsch, ebenso wie die entsprechende Angabe für (diesmal unzweifelhaft) UO_2 in Tabelle 12 auf S. 42. Mit Kupferron ist nur das vierwertige Uran, jedoch nicht das Uranylion fällbar. Die Schreibweise „Kupferon“ mit nur einem „r“ entspricht nicht dem üblichen Brauch.

Trotz dieser erwähnten Mängel wird jeder Analytiker das Werk gern bei seinen Arbeiten zu Rate ziehen und auch der Mikroanalytiker findet einiges für ihn Interessantes. Für Studenten in vorgeschrittenen Semestern wird das Buch auch für Prüfungen einen willkommenen Helfer darstellen.

F. Hecht-Wien.

Autorenverzeichnis.

- Abrahamczik, E.* und *F. Blümel*. Halogen-Mikrobestimmung in organischen Substanzen mit Hilfe von Filterbechern. S. 185.
- Ajtai, M.*, s. *Szebellédy, L.* S. 21.
- Anger, V.* und *S. Wang*. Eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von Phosgen. S. 24.
- Augusti, S.* Microchemical Recognition of Pigments from Paintings. S. 239.
- Beck, G.* Mikrochemischer Nachweis von Europium in Gemischen seltener Erden. S. 141.
- Blancpain, Cl. P.*, s. *Wenger, P.* S. 13.
- Blümel, F.*, s. *Abrahamczik, E.* S. 185.
- Costeanu, N. D.* Beiträge zum mikrochemischen Nachweis und zur mikrochemischen Bestimmung des Quecksilbers. S. 136.
- Costeanu, N. D.* Beiträge zum mikrochemischen Nachweis und zur mikrochemischen Bestimmung des Bleis. S. 236.
- Dimter, A.*, s. *Waelisch, H.* S. 201.
- Dubský, J. V.* und *Šindelář, V.* Zur Aufklärung der Makro- und Mikroreaktion des Eisens mit Thioglykolsäure. S. 258.
- Duckert, R.*, s. *Wenger, P.* S. 13.
- Duval, Cl.* und *P. Fauconnier*. Recherche microchimique de l'or sans réactif. S. 30.
- Erdős, J.* und *B. László*. Eine Apparatur zur Mikro-Wasserdampfdestillation. S. 304.
- Fauconnier, P.*, s. *Duval, Cl.* S. 30.
- Feigl, F.* Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (Besprechung.) S. 349.
- Föyn, E.*, *Ellen Gleditsch* und *Sonja Hanneborg*. Untersuchungen über Radium- und Bariumfällungen unter Anwendung von Thorium X als Indikator. S. 253.
- Franke, E.*, s. *Kutzelnigg, A.* S. 37.
- Frehdén, O.* und *K. Fürst*. Anwendung der Tüpfelanalyse zur Untersuchung von Heilmitteln. (IV) Nachweis von Chloroform. S. 133. (V) Über den Nachweis kleiner Mengen primärer aromatischer Amine. S. 197.
- Fromageot, Cl.* und *P. Heitz*. Méthode de dosage spécifique de l'alanine et de la somme sérine + acide aspartique. S. 52.
- Fürst, K.*, s. *Frehdén, O.* S. 133, 197.
- Gleditsch, Ellen*, s. *Föyn, E.* S. 253.
- Graf, H.*, s. *Schenck, G.* S. 231.
- Griffith, F. S.*, s. *Kolthoff, I. M.* S. 46.
- Haas, P.* Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes. S. 92.
- Hahn, F. L.* Einfache Wägebüretten und ihr zweckmäßiger Gebrauch. — Umkehrtitrationen. S. 7.
- Haitinger, M.* Fluoreszenzmikroskopie. (Besprechung.) S. 348.
- Hanneborg, Sonja*, s. *Föyn, E.* S. 253.
- Hecht, F.* Ein Universalapparat für mikroanalytische Zwecke. S. 129.
- Hecht, F.* und *Korkisch, P.* Mikrogravimetrische Kobaltbestimmung mit α -Nitroso- β -naphthol. S. 313.
- Heitz, P.*, s. *Fromageot, Cl.* S. 52.
- Herrmann, H.* Über die Reaktion der Metaphosphorsäure mit basischen Triphenylmethanfarbstoffen. S. 193.
- Internationale Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien*: Tables of reagents for inorganic analysis (Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Tableaux des réactifs pour l'analyse minérale). (Besprechung.) S. 348.

- Ishidate, M.* Mikrochemischer Nachweis von o-Diozo- und Oxomethylenverbindungen. S. 283.
- Kindinger, M.* und *K. Koller.* Über das Verhalten extrem dünner Metallschichten bei verschiedenen Bedingungen. (Sammelreferat.) S. 317.
- Koller, K.,* s. *Kindinger, M.* S. 317.
- Kolthoff, I. M.* und *F. S. Griffith.* The Volumetric Determination of Bismuth as Bismuth-Hydrogen Iodide-Oxin. S. 46.
- Komarowsky, A. S.* und *M. J. Schapiro.* Über einen empfindlichen katalytischen Nachweis von Niob und Tantal. S. 144.
- Korkisch, F.,* s. *Hecht, F.* S. 313.
- Kroupa, Edith.* Mikrogravimetrische Trennung von Nickel und Uran. S. 306.
- Kutzelnigg, A.* Der Nachweis organischer Farbstoffe durch Mikrosublimation. I. Allgemeiner Teil. S. 33.
- Kutzelnigg, A.* und *E. Franke.* Der Nachweis organischer Farbstoffe durch Mikrosublimation. II. Besonderer Teil. S. 37.
- Lang, R.* Ein Versuch zur Demonstration des Einflusses der Acidität auf Zwischenstoffreaktionen, die bei der Chromsäurereduktion eintreten. S. 113.
- Lang, R.* Mikrochemische Nachweise mittels Redoxwirkung durch Chromsäure plus einem Reduzens. S. 116.
- Langer, A.* Über eine Zentrifugenvorrichtung für Mikrogravimetrie. S. 247.
- Lanz, H. Jr.,* s. *Linderström-Lang, K.* S. 210.
- László, B.,* s. *Erdős, J.* S. 304.
- Leipert, Th.* Das Jod. (Sammelreferat.) S. 73.
- Leipert, Th.* Das Brom. (Sammelreferat.) S. 147.
- Linderström-Lang, K.* und *H. Lanz jr.* XXIX. Dilatometric Micro-Estimation of Peptidase Activity. S. 210.
- Literaturübersicht.* Fortlaufende L. über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes. S. 164, 263, 326. S. a. *Haas, P.* S. 92.
- Machu, W.* Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen. (Besprechung.) S. 181.
- Madis, W.,* s. *Szebellédy, L.* S. 1.
- Mahr, C.* Ein selektiver mikrochemischer Cadmiumnachweis. S. 300.
- Microchemical Club (Great Britain).* (Sitzungsbericht.) S. 183.
- Microchemical Section, American Chemical Society.* (Sitzungsbericht.) S. 279.
- Mitui, S.,* s. *Shioiri, M.* S. 291.
- Österreichische Mikrochemische Gesellschaft.* (Sitzungsberichte usw.) S. 104, 184.
- Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium.* (Besprechung.) S. 181.
- Pop, A.,* s. *Spacu, G.* S. 27.
- Procke, O.* und *R. Uzel.* Ein neuer empfindlicher Lithiumnachweis. S. 105.
- Przibram, K.* Über den Nachweis seltener Erden mittels der Fluoreszenz ihrer zweiwertigen Ionen. S. 68.
- Rimington, C.* und *P. Symons.* Determination of the Melting Point of Porphyrins and other Darkly Coloured Substances with the Use of Polarized Light. S. 4.
- Rosenthaler, L.* Zur analytischen Verwendung des Kakothelins. S. 190.
- Sandell, E. B.,* *Dorothy M. Wishnick* und *Ethel L. Wishnick.* Detection of Zinc with β -Naphthoquinoline and Thiocyanate. S. 204.
- Schapiro, M. J.,* s. *Komarowsky, A. S.* S. 144.
- Schenck, G.* und *H. Graf.* Über die Standardisierung von Präparaten aus dem frischen Milchsaft von *Lactuca virosa*. S. 231.
- Schwarz, F.* Kalknachweis im Magnesit. S. 126.
- Shioiri, M.* und *S. Mitui.* Die Mikrobestimmung des zweiwertigen Eisens in Gesteinen und Silikatmineralen. S. 291.
- Sindelär, V.,* s. *Dubský, J. V.* S. 258.
- Societas Mikrochemica C. S. R.* (Sitzungsbericht.) S. 281.
- Spacu, G.* und *A. Pop.* Über eine neue mikrochemische Schnellbestimmungsmethode für Antimon. S. 27.

- Steinitz, K.* Die Verwendung von Persulfat bei der Stickstoffbestimmung ohne Destillation. S. 110.
- Symons, P.*, s. *Rimington, C.* S. 4.
- Szebellédy, L.* und *M. Ajtai.* Eisen-nachweis durch Katalyse. S. 21.
- Szebellédy, L.* und *W. Madis.* Goldbromid als Redoxindikator bei der bromometrischen Bestimmung des Antimonit-Ions. S. 1.
- Tauber, H.* A Colorimetric Method for the Estimation of Vitamin B₁. S. 108.
- Treadwell, W. D.* Tabellen und Vor-schriften zur quantitativen Analyse. (Besprechung.) S. 350.
- Uzel, R.*, s. *Procke, O.* S. 105.
- Waelsch, H.* und *A. Dimter.* Über die Veraschung von organischem Material mit Brom-Salpetersäure. S. 201.
- Wang, S.*, s. *Anger, V.* S. 24.
- Wenger, P.*, *R. Duckert* und *Cl. P. Blancpain.* La méthyl-9-trihydroxy-2,3,7-fluorone-6, réactif micro-qualitatif de l'antimoine. S. 13.
- Wishnick, Dorothy M.*, s. *Sandell, E. B.* S. 204.
- Wishnick, Ethel L.*, s. *Sandell, E. B.* S. 204.